KLÄRSCHLAMMKONVERTIERUNG DURCH ANAEROBE ELIMINIERUNG DER HETEROFUNKTIONEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Karl-Heinz Maier
aus Rottweil

1981

81 88

KLÄRSCHLAMMKONVERTIERUNG DURCH ANAEROBE ELIMINIERUNG DER HETEROFUNKTIONEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Karl-Heinz Maier
aus Rottweil

1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Januar 1981

Dekan:	Prof. Dr. E. Reinhard
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Bayer
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. W. Voelter

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Ernst Bayer in der Zeit von April 1978 bis August 1980 am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ernst Bayer danke ich für die Stellung des Themas, seine großzügige Unterstützung und das rege Interesse an meiner Arbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548903_0015

MEINEN ELTERN IN DANKBARKEIT GEWIDMET

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG	1
2.	PROBLEMSTELLUNG	4
3.	STRATEGIE	5
4.	ELIMINIERUNG	6
5.	WASSERABSPALTUNG	8
6.	ANAEROBE ELIMINIERUNGSREAKTIONEN MIT ALBUMIN	10
6.1.	Allgemeines	10
6.2.	Reaktionen bei 210° C	11
6.2.1.	Betrachtung der Rückstände	13
6.2.2.	Betrachtung der Methanoleluate	16
6.2.3.	Betrachtung der Aceton Eluate	17
6.3.	Reaktion bei 320° C	18
6.3.1.	Betrachtung der Rückstände	19
6.3.2.	Betrachtung der Aceton-Eluate	21
6.3.3.	Betrachtung der Methanol-Eluate	22
6.4.	Albumin-Reaktionen mit Mischkatalysatoren	23
7.	REAKTIONEN MIT GETROCKNETEM KLÄRSCHLAMM	25
7.1.	Klärschlamm	25
7.2.	Trocknung des Klärschlamms	27
7.3.	Anaerobe Eliminierungs-Reaktionen mit Überschußschlamm	33
7.3.1.	Reaktionsführung	33
7.3.2.	Analytik	33
7.3.3.	Apparatives	36

7.3.4. Aerobe und anaerobe Reaktionsführung 37
7.3.5. Reaktionsprodukte 39
7.3.6. Reaktionsverlauf 41
7.3.7. Verbrennungswärmen 46
7.3.8. Gaschromatographische und massenspektrometrische Untersuchungen 50
7.3.9. Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen 57

7.4. Anaerobe katalytische Eliminierungsreaktionen mit Überschußschlamm 70
7.4.1. Analogien zu den aeroben Eliminierungsreaktionen 70
7.4.2. Katalysatoren 70
7.4.3. Ergebnisse der katalytischen anaeroben Eliminierung 70

8. DISKUSSION 72

9. EXPERIMENTELLER TEIL 75

9.1. Wasserabspaltung bei Cellulose 75
9.1.1. Thermische Wasserabspaltungen 76
9.1.2. Katalytische Wasserabspaltungen 77

9.2. Anaerobe Reaktionen mit Albumin 78
9.2.1. Anaerobe Reaktionen mit Albumin bei 210° C 78
9.2.2. Anaerobe Reaktionen mit Albumin bei 320° C 81
9.2.3. Albuminreaktionen mit Mischkatalysatoren 83

9.3. Nichtkatalysierte anaerobe Reaktionen mit getrocknetem Überschußschlamm 85
9.3.1. Versuchsaufbau 85
9.3.2. Versuchsdurchführung, Ausbeuten und Elementaranalysen 87

9.4.	Anaerobe Reaktionen mit getrocknetem Überschußschlamm mit einfachen Katalysatoren	89
9.4.1.	Aufbau und Durchführung	89
9.4.2.	Angewandte Katalysatoren, Ausbeuten und Elementaranalysen der Reaktionsprodukte	89
9.5.	Anaerobe Reaktionen mit getrockentem Überschußschlamm mit Mischkatalysatoren auf der Basis von Al_2O_3 neutral	91
9.5.1.	Aufbau und Durchführung	91
9.5.2.	Zusammensetzung der Katalysatoren, Ausbeuten und Elementaranalysen	91
9.6.	Chemikalien	93
9.6.1.	Lösungsmittel	93
9.6.2.	Cellulose und Albumin	94
9.6.3.	Katalysatoren	94
9.7.	Geräte	94
9.7.1.	Reaktion	94
9.7.2.	Elementaranalyse	95
9.7.3	Verbrennungswärmen	95
9.7.4.	Gaschromatographie	95
9.7.5.	Gaschromatographie und Massenspektrometrie	95
9.7.6.	Kernresonanzspektroskopie	95
9.8.	Verbrennungswärmen der Rohöle	96
10.	ZUSAMMENFASSUNG	97
11.	LITERATURVERZEICHNIS	100

ABKÜRZUNGEN

A	Reaktion ohne Katalysator
B	o-Phosphorsäure
C	Molsieb 3 Å
D	Aluminiumoxid neutral
DOP	Dioctylphthalat
E	Aluminiumoxid sauer
F	Albumin
GC	Gaschromatographie
GV	Glühverlust
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernmagnetische Resonanz
o	ortho-
SKE	Steinkohleneinheiten
T	Temperatur
t	Zeit
TMS	Tetramethylsilan
TS	Trockensubstanz

1. EINLEITUNG

Seit der ersten Energiekrise 1973 steht fest, daß das Erdöl knapp werden wird. Mit der Verknappung geht eine Teuerung Hand in Hand. Zudem werden die Erdölreserven auch eines Tages erschöpft sein.
In Abbildung 1 sind die jeweiligen Reserven unserer Energieträger Kohle, Erdöl, Erdgas und Kernbrennstoff zu sehen.

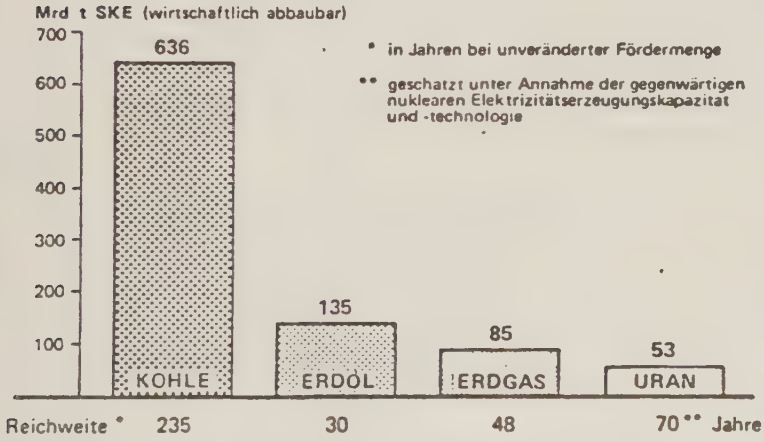


Abbildung 1: Weltenergiereserven (1)

Die Kohle hat danach noch eine große Zukunft vor sich. Das Maximum der Kohleförderung wird wahrscheinlich im Jahre 2100 erreicht werden. Der Höhepunkt der Erdölförderung wird jedoch schon im Jahre 1995 erreicht werden.
Das Erdöl ist noch unser Hauptenergieträger.

In Zukunft werden sich Kohle- und Kernenergie mehr und mehr in den Vordergrund schieben. Der Jahresbedarf an Erdöl in der Bundesrepublik beläuft sich auf ca. 120 Millionen Tonnen. Für die chemische Rohrstoffgewinnung werden etwa 10 Millionen Tonnen hiervon benötigt. Es sollte also verstärkt nach Alternativen für Erdöl bzw. chemische Rohstoffe gesucht werden.

Die Umwandlung von Biomasse auf pflanzlicher Basis in Energie ist eine solche Alternative. In Brasilien (2) versucht man durch Fermentierung von Pflanzenmaterial größere Mengen von Ethanol zu gewinnen um einen Teil des Energiebedarfs aus eigenen Quellen zu decken.
Die brasilianische Autoindustrie stellt hierfür Autos her, die ausschließlich mit Ethanol betrieben werden. Die Jahresproduktion beträgt zur Zeit 1.7 Milliarden Liter. Bis 1985 hofft man, die Produktion auf 5 Milliarden Liter zu steigern.

Bei unserer hohen Bevölkerungsdichte in Mitteleuropa ist im Gegensatz zu dem Vielflächenstaat wie Brasilien ein solches Projekt unmöglich. Aber wir erzeugen in unserem hochtechnisierten und hohe Bevölkerungsdichte aufweisenden Staat täglich auch Biomasse in Form von Klärschlamm. Dieser besteht zur Hauptsache aus Wasser und wenig Bakterienmasse.
Der Klärschlammanfall beträgt im Augenblick ca. 50 Millionen Tonnen jährlich für die Bundesrepublik. Er soll sich bis 1986 verdoppeln (3). Wenn man einen Wassergehalt von 90-98% annimmt, entspricht dies etwa 2-4 Millionen Tonnen verwertbarer Trockensubstanz.
Zudem ist die Beseitigung des Klärschlamms sehr problematisch. Als Dünger auf den Feldern kann er wegen seines Schwermetallgehaltes (4,5) und der Krankheitserregerverseuchung (6,7,8) nur bedingt oder gar nicht eingesetzt werden. Der Lagerung des Klärschlamms in Deponien

sind auf Grund der anfallenden Mengen, des noch hohen Wassergehalts von über 50% und der latenten Remobilisierungsgefahr der Schwermetalle durch Huminsäuren (9) Grenzen gesetzt. Schon seit geraumer Zeit geht man zur Klärschlammverbrennung (10) über. Diese ist jedoch auch nicht unproblematisch auf Grund der anfallenden Kosten für das Anheizen auf 1200° C und gewissen Schwierigkeiten bei der Einhaltung der Emissionswerte. Eine wirtschaftliche Nutzung des Klärschlamms wäre wünschenswert und würde zur Lösung des Problems der Beseitigung des Klärschlamms beitragen.

2. PROBLEMSTELLUNG

Man geht heute davon aus, daß Erdöl aus Biomasse entstanden sein muß (11,12). Erdöl besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Biomasse, wie zum Beispiel Bakterienmasse (13), setzt sich aus denselben Elementen zusammen. Die genauere chemische Zusammensetzung (14) sit aus Tabelle 1 ersichtlich.

Erdöl	Element	Bakterienmasse
85 - 89 %	C	50 ± 5 %
10 - 14 %	H	10 %
0,1 - 2 %	N	10 - 15 %
0,2 - 0,7 %	S	1 %
0 - 1,5 %	O	20 %

Tabelle 1: Vergleich der chemischen Zusammensetzung von Erdöl und Bakterienmasse. Die Angaben beziehen sich auf die rückstandsfreie Substanz.

Die Natur hat also in Jahrmillionen Biomasse in Erdöl umgewandelt. Rein formal hat die Natur Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel teilweise eliminiert. Es soll nun der Versuch unternommen werden, die Natur nachzuahmen.
Es gilt nun zu untersuchen, ob durch die Eliminierung von Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff Bakterienmasse bzw. Klärschlamm ein erdölähnliches Produkt dargestellt werden kann.

$$\text{C, H, N, S, O} \xrightarrow[-\text{ N, S, O}]{\text{Eliminierung}} (CH_x)_n$$

3. STRATEGIE

Erste Versuche sollten mit Cellulose und Albumin durchgeführt werden. Es handelt sich hierbei um anaerobe, katalysierte bzw. nicht katalysierte Reaktionen.
Die hieraus gezogenen Erkenntnisse, sowohl bezüglich der Eliminierung als auch apparativ sollten beim getrockneten Klärschlamm angewendet werden.
Während bei den Reaktionen mit Cellulose und Albumin die Elementaranaylse als einziges analytisches Verfahren benutzt wird, kommen bei den Reaktionen mit Klärschlamm zusätzlich calorimetrische Messungen, Gaschromatographie, Gaschromatographie gekoppelt mit der Massenspektrometrie und Kernresonanzspektroskopie als analytische Verfahren zum Einsatz.

4. ELIMINIERUNG

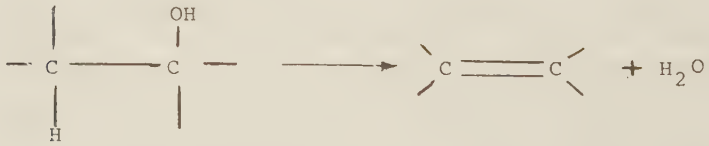
Wie aus der Problemstellung zu sehen, gilt es, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff zu eliminieren. Diese Eliminierung kann sowohl katalytisch wie auch nicht katalytisch ablaufen.

Die Natur hat die Eliminierung unter anaeroben Bedingungen durchgeführt. Dies soll auch bei meinen Versuchen (Reaktionen) beibehalten werden.

Ein Teil der Eliminierungen von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen sollte thermisch verlaufen. Als Beispiel hierfür sollte der Carbonsäureabbau unter Abspaltung von Kohlendioxid dienen.

$$R - COOH \xrightarrow{\Delta} R - H + CO_2$$

Die andere Reaktion, die hauptsächlich zur Eliminierung von Sauerstoff führt, ist die Dehydratisierung. Darunter versteht man die intramolekulare Wasserspaltung. Die technisch bedeutende Dehydratisierung ist die Olefinbildung aus Alkoholen.



Diese Reaktion wird durch Säuren (H_2SO_4, H_3PO_4) oder von oxidischen Verbindungen [15,16] (Al_2O_3) bei erhöhter Temperatur katalysiert. Sie wird jedoch bei cyclischen Verbindungen durch die axiale Stellung der abzuspaltenden Hydroxylgruppe mit dem benachbarten Wasserstoff erleichtert.

Die Eliminierung von Stickstoff (17,18,19) wird hauptsächlich durch die Abspaltung von Aminogruppen erfolgen. Dabei ist es günstig, wenn das ß-Wasserstoffatom durch eine benachbarte stark polare Mehrfachbindung, z.B. die Carbonylgruppe, acidifiziert ist. Es entstehen hierbei Olefine und Ammoniak oder Amine. Obwohl die Stickstoffeliminierung bei der Brennstofferzeugung aus Ölschiefer und Teersänden (20) sehr wichtig ist, sind bisher erst Eliminationen bis zu 56 % erreicht worden.

Die Eliminierung von Schwefel (21) ist in der Petrochemie ein vorrangiges Problem. Der Schwefel ist immer im Erdöl vorhanden. Er wirkt als Katalysatorengift für die in der petrochemischen Aufarbeitung eingesetzten Katalysatoren und muß daher vorher entfernt werden.
Die schwefelhaltigen Verbindungen (22) werden mit Katalysatoren und Wasserstoff behandelt. Dabei entsteht dann eine schwefelfreie Verbindung und Schwefelwasserstoff.
Der Schwefel wird aus Thiolen, Disulfiden und Thiopenen eliminiert. Dabei ist die Abspaltung des Schwefels aus den Heteroaromaten wesentlich schwieriger als aus den übrigen Verbindungen.

5. WASSERABSPALTUNG BEI CELLULOSE

Dieser Versuch wurde durchgeführt, um eine Apparatur für die anaerobe katalytische Eliminierung zu erproben. Der allgemeine Versuchsaufbau ist aus Abbildung 2 ersichtlich.

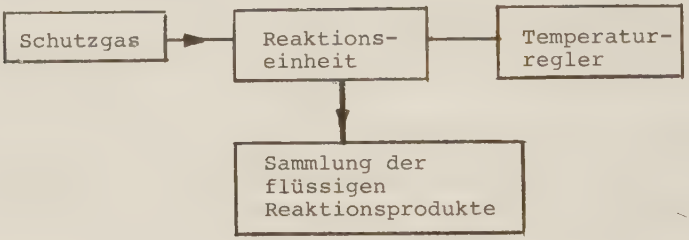


Abbildung 2: Blockschema des Versuchsaufbau der anaeroben katalytischen Eliminierung

Das Kernstück der Reaktionseinheit ist das Reaktionsrohr. Es handelt sich hierbei um ein Glasrohr, bei dem an einem Ende eine NS 29 Hülse angebracht ist, während das andere Ende eine ausgezogene Spitze mit Olive ist.
Abbildung 3 zeigt das Glasrohr.

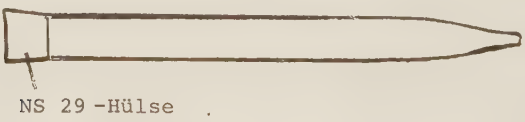


Abbildung 3: Reaktionsrohr

Die Wasserabspaltung bei Cellulose führt, wenn sie quantitativ durchgeführt wird, zu reinem Kohlenstoff. Die Reaktion wird mit Säure katalysiert.

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[-\,6\,H_2O]{H^+} (C)_x$$

Ich führte jeweils zwei katalysierte und nicht katalysierte Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen durch. Argon war das Schutzgas. Als Katalysator wählte ich o-Phosphorsäure. Die Reaktionstemperatur betrug 180° bzw. 210° C. Die Reaktionsdauer war eine bzw. anderthalb Stunden. Bei der Reaktion ohne Katalysator wurde die Cellulose lediglich angebräunt.
Mit Katalysator hat sich die Cellulose schwarz verfärbt und sah aus wie fein gepulverte Kohle.
Die Reaktion verlief jedoch weder mit noch ohne Katalysator quantitativ.
Die Wasserabspaltung wurde eindeutig durch die o-Phosphorsäure katalysiert. Das abgespaltene Wasser betrug viermal so viel wie bei der nicht katalysierten Reaktion. Es zeigte sich auch, daß mit steigender Reaktionstemperatur der Kohlenstoffgehalt der flüssigen Reaktionsprodukte anstieg, besonders stark bei den Reaktionen ohne o-Phosphorsäure. Dies weist auf andere kohlenstoffhaltige Reaktionsprodukte hin. Die Reaktionsführung ist bei der nicht katalysierten Reaktion nicht so eindeutig wie bei der katalysierten.

6. ANAEROBE ELIMINIERUNGSREAKTIONEN MIT ALBUMIN

6.1. Allgemeines

Klärschlamm besteht zum größten Teil aus Bakterienmasse. Diese besteht wiederum zu 50 % aus Proteinen. Daher wurde technisches Albumin aus Eiern als Modellsubstanz für die Vorversuche der anaeroben katalytischen Eliminierung ausgewählt. Die chemische Zusammensetzung des Albumins aus Eiern ist aus Tabelle 2 ersichtlich.

Albumin	Element	Bakterienmasse (13)
46.8 %	C	50 ± 5 %
6.9 %	H	10 %
13.4 %	N	10 - 14 %
27 %	O	20 %
2.1 %	S	1 %

Tabelle 2: Vergleich der chemischen Zusammensetzungen von Albumin aus Eiern und Bakterienmasse.

Als Katalysatoren wurden zuerst o-Phosphorsäure, Molekularsieb 3 Å, Aluminiumoxid (sauer, neutral und basisch) verwandt. Es wurden mit diesen einfachen Katalysatoren anaerobe Eliminierungen bei 210° C und 320° C versucht. Abschließend wurden noch einige Mischkatalysatoren eingesetzt. Die Reaktionsführung ist aus Abb. 4 ersichtlich.

Bei den Reaktionen mit Cellulose hatte sich gezeigt, daß es günstig wäre, das Reaktionsrohr mit einem asymmetrischen Ausfluß zu versehen und dem Reaktionsrohr eine Neigung von 10° zu geben, um den Abfluß entstehender Flüssigkeiten zu erleichtern. Abb. 5 zeigt ein asymmetrisches Reaktionsrohr.

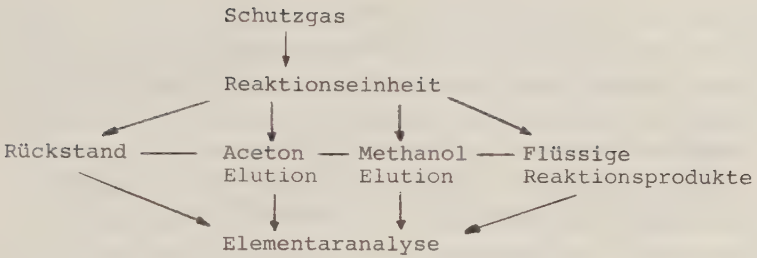
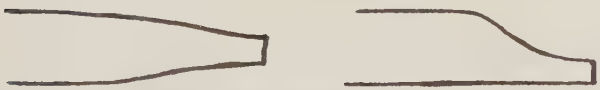


Abbildung 4: Blockschema der Reaktionsführung der Vorversuche mit Albumin.



symmetrisch asymmetrisch

Abbildung 5: Symmetrisches und asymmetrisches Reaktionsrohr

6.2. Reaktionen bei 210° C

Die Reaktion wurde analog zur Wasserspaltung, bei der Cellulose durchgeführt. Das Schutzgas war Argon, die Reaktionsdauer betrug durchweg anderthalb Stunden. Die flüssigen Reaktionsprodukte sind Flüssigkeiten, die während der Reaktion im Schlenkrohr abgefangen wurden. Es handelt sich hierbei um organische Flüssigkeiten, die mit Reaktionswasser verunreinigt sind. Der Rückstand im Reaktionsrohr wurde zuerst mit Aceton und dann mit Methanol eluiert. Die Eluate, der Rückstand und die flüssigen Reaktionsprodukte wurden der Elementaranalyse unterworfen.
Die Ausbeuten der Reaktionen sind in Abbildung 6 zu sehen.

Es zeigt sich, daß die Katalysatoren einen deutlichen Einfluß auf die Reaktionsführung haben. Aluminiumoxid sauer wurde unvorbehandelt der Reaktion zugesetzt, während die übrigen festen Katalysatoren eine Woche im Trockenschrank bei 120° C ausgeheizt wurden. Entgegen der in der Literatur (24,25) berichteten Notwendigkeit der Anwesenheit von Wasser auf der Kontaktoberfläche des Aluminiumoxids, zeigt das ausgeheizte "Aluminiumoxid sauer" bessere Dehydratisierungseigenschaften als das nicht ausgeheizte. Der beste Katalysator bezüglich der flüssigen Reaktionsprodukte war jedoch das Molekularsieb 3 Å. Nun sollen die wichtigsten Ergebnisse der Elementaranalyse bezüglich des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs und Schwefels betrachtet werden.

6.2.1. Betrachtung der Rückstände

Die Kohlenstoffwerte der Elementaranalysen zeigten bis auf die nichtkatalysierte Reaktion eine Verminderung des Kohlenstoffgehaltes im Rückstand an. Die geringste Abnahme betrug bei der Reaktion mit o-Phosphorsäure etwa 1 %, während bei den Reaktionen mit Aluminiumoxid durchweg 6-8 % Verlust an Kohlenstoff zu verzeichnen waren. Die Werte sind aus Abbildung 7 ersichtlich.

Die Wasserstoffgehalt lagen ebenfalls durchweg unter denen des technischen Albumins. Der geringste Verlust trat bei der nicht katalysierten Reaktion auf, der größte bei der Reaktion mit Aluminiumoxid sauer.
Jedoch betrugen die Schwankungen maximal 0,9 %.

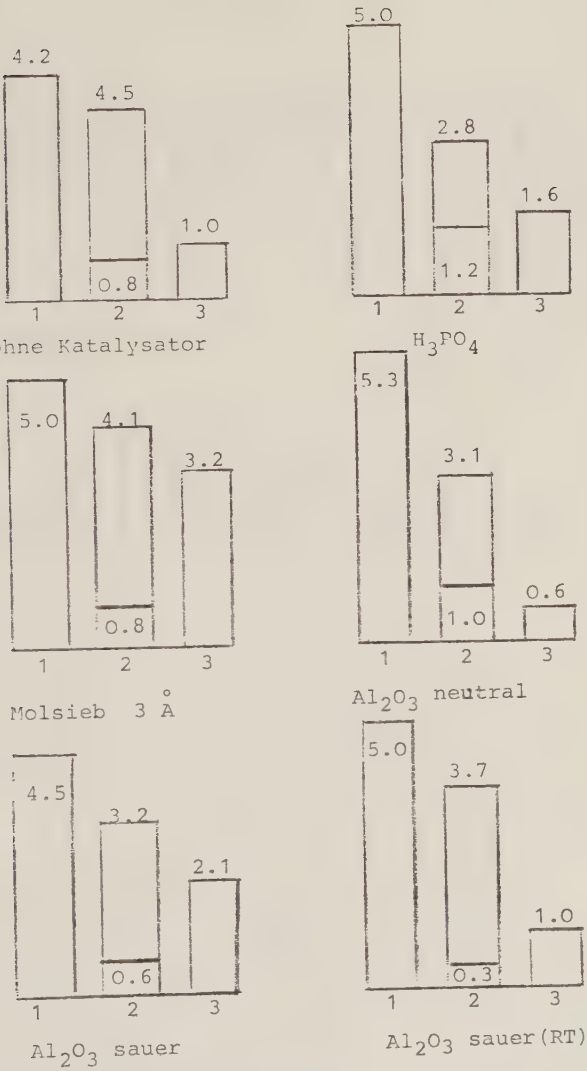


Abbildung 6: Balkendiagramm der Reaktionsprodukte der Albuminreaktion bei 210° C

1. Balken Rückstände
2. Balken Eluate (oben Methanol, unten Aceton)
3. Balken flüssige Reaktionsprodukte

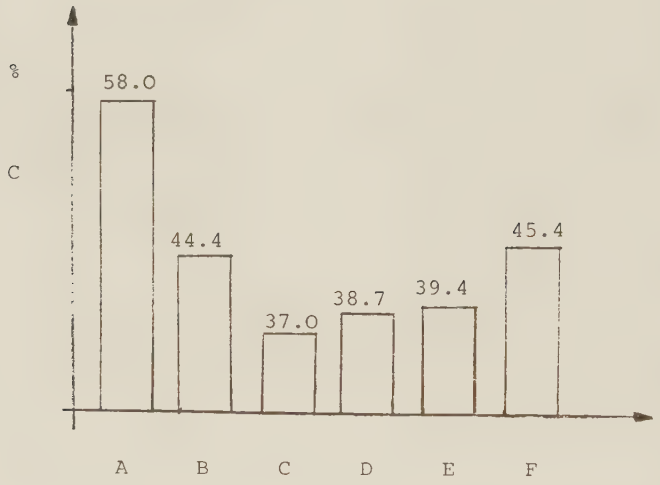


Abbildung 7: Kohlenstoffgehalte in den Rückständen der Albumin Reaktion bei 210° C

wobei A Reaktion ohne Katalysator
B o-Phosphorsäure
C Molekularsieb 3 Å
D Aluminiumoxid neutral
E Aluminiumoxid sauer
F Albumin.

Bei den Stickstoffgehalten betrugen die Schwankungen immerhin 5,2 %, wobei die Reaktionen mit Molsieb 3 Å Aluminiumoxid neutral und sauer so ca. 5 % Stickstoffverlust aufzeigten. Die Werte sind aus Abbildung 8 ersichtlich.

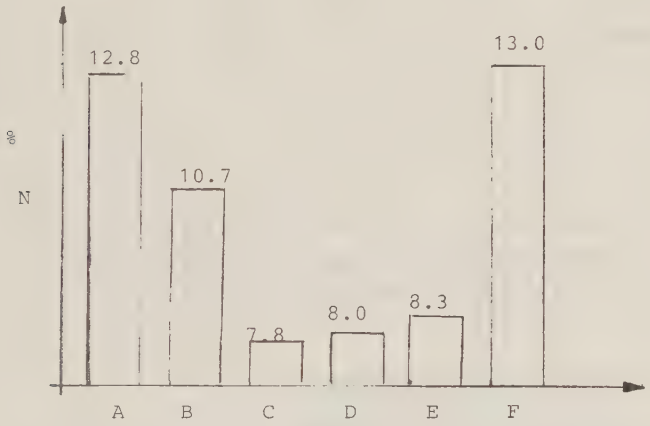


Abbildung 8: Stickstoffgehalte der Rückstände der Reaktionen mit Albumin bei 210° C

6.2.2. Betrachtung der Methanoleluate

Die Methanolelutionen waren ziemlich gleichförmig in bezug auf ihre chemische Zusammensetzung. Die Kohlenstoffwerte schwankten zwischen 48 und 55 %, die Wasserstoffwerte zwischen 6.2 und 6.9 %. Bei den Schwefelwerten weicht lediglich die nichtkatalysierte Reaktion stärker ab. Während bei den anderen Reaktionen die Werte zwischen 1.3 und 2.3 % schwankten, war bei dieser Reaktion ein Schwefelgehalt von 6.5 % im Methanoleluat festzustellen. Die Stickstoff-Eliminierung war enttäuschend. Die nicht katalysierte Reaktion erreichte eine Stickstoffverringerung um 14.6 %, während Aluminiumoxid sauer als einziger Katalysator stärkere Eliminierung bis zu 20 % brachte. Aus Tabelle 3 ist die chemische Zusammensetzung der Methanoleluate ersichtlich.

Katalysator	C %	H %	N %	S %
ohne	48.2	6.6	11.1	6.5
o-H_3PO_4	51.8	6.3	12.5	1.8
Molsieb 3 Å	54.3	6.2	12.3	1.5
Al_2O_3 neutral	52.0	6.3	11.2	1.3
Al_2O_3 sauer	55.0	6.0	10.4	2.3
Albumin	45.4	6.9	13.0	2.0

Tabelle 4: Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefelgehalt in der Methanolelution der Albumin Reaktionen bei 210° C

6.2.3. Betrachtung der Acetoneluate

Die Acetoneluate zeigten ähnliche Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Schwefelgehalte. Dies ist aus Tabelle 5 ersichtlich.

Katalysator	C %	H %	S %
ohne	59.7	8.5	0.9
o-H_3PO_4	60.0	8.5	0.6
Molsieb 3 Å	62.4	8.9	1.2
Al_2O_3 neutral	62.3	8.3	1.3
Al_2O_3 sauer	63.6	9.5	2.3
Albumin	54.4	6.9	2.0

Tabelle 5:

Die Stickstoffgehalte lagen ziemlich hoch. Dennoch zeigte"Aluminiumoxid neutral"eine merkliche Verringerung des Stickstoffgehalts. Sie betrug immerhin 36.1 % gegenüber 4.5 % bei der nicht katalysierten Reaktion.
Die Ergebnisse sind aus Abbildung 11 ersichtlich.

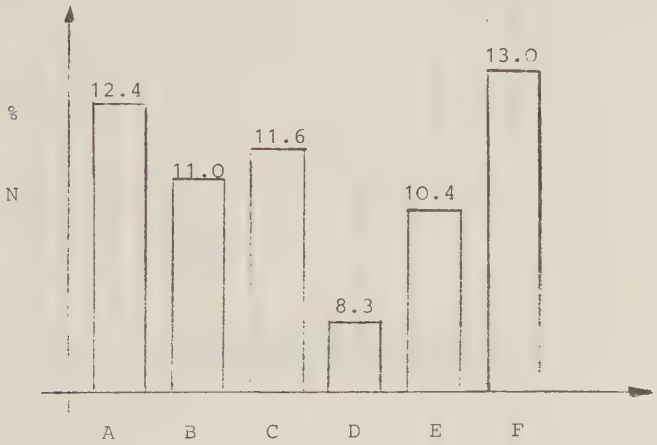


Abbildung 11: Stickstoffgehalte der Acetoneluate der Reaktionen mit Albumin bei 210° C

6.3. Reaktionen mit Albumin bei 320° C

Um weitere Erkenntnisse zu gewinnen, wurden die Versuche bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Im Schmelzpunktsrohr wurde bei ca. 270° C verstärkt Ölbildung beobachtet. Deshalb wählte ich eine Reaktionstemperatur von 300-320° C. Die Versuche wurden mit denselben Katalysatoren und wiederum anaerob durchgeführt.

6.3.1. Betrachtung der Rückstände

Hier fällt eine deutliche Abnahme des Kohlenstoffgehalts bei den Reaktionen mit Aluminiumoxid neutral und o-Phosphorsäure auf. Dies ist aus Abbildung 12 ersichtlich.

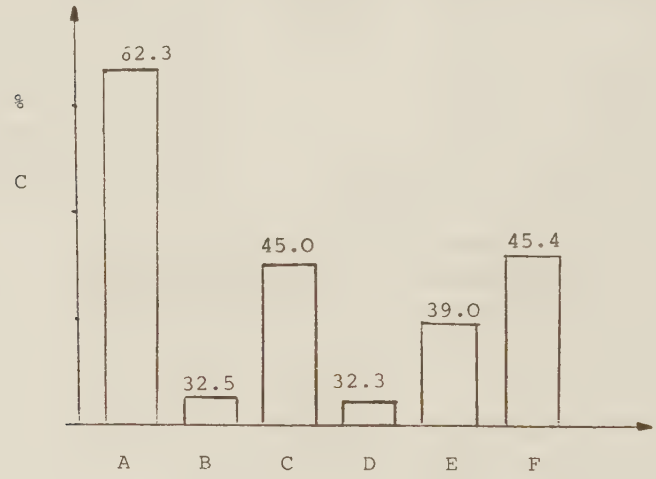


Abbildung 12: Kohlenstoffgehalte der Rückstände der Albuminreaktionen bei 320° C

Bei allen Reaktionen schwankte der Wasserstoffgehalt nur um 1.1 % und bewegte sich zwischen 2.8 und 3.9 %.
Dies ist eine einprozentige Verminderung des Wasserstoffgehalts gegenüber den Reaktionen mit Katalysatoren bei 210° C, während bei der nicht katalysierten Reaktion bei 210° C der Wasserstoffgehalt immerhin noch 5.9 % betrug.
Der Schwefelgehalt wurde von den Katalysatoren, wie o-Phosphorsäure, Molekularsieb 3 Å und Aluminiumoxid sauer nicht merklich verändert. Die nicht katalysierte Reaktion und die Reaktion mit Aluminiumoxid neutral brachten eine

merkliche Verminderung des Schwefelgehaltes. Dies ist in Abbildung 13 zu sehen.

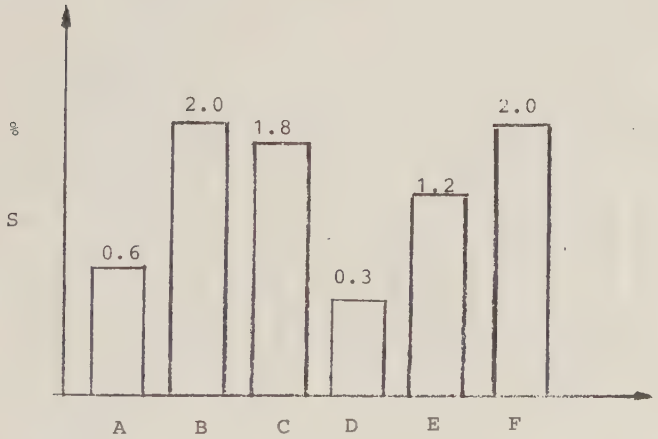


Abbildung 13: Schwefelgehalt der Rückstände der Reaktionen mit Albumin bei 320° C

In Abbildung 14 werden die Stickstoffgehalte der Rückstände aufgeführt. Mit "Aluminiumoxid neutral" erfolgt die größte Stickstoffeliminierung.
Gegenüber der nicht katalysierten Reaktion ist die Stickstoffeliminierung fast doppelt so groß und es werden 46,1 % des Stickstoffs eliminiert.

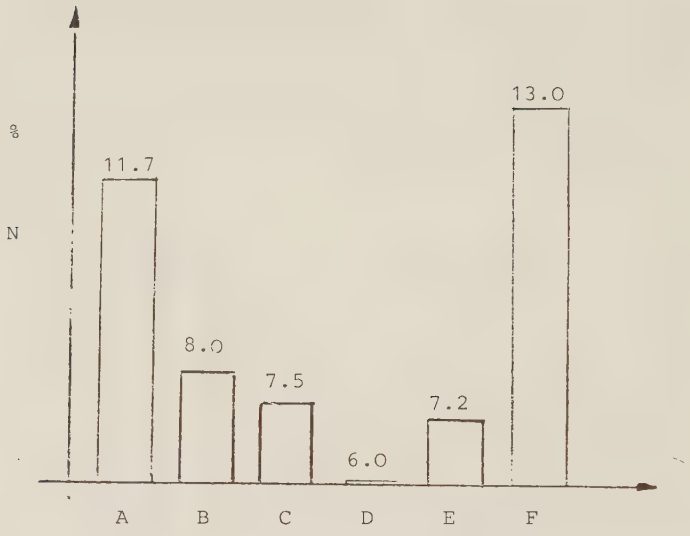


Abbildung 14: Stickstoffgehalt der Rückstände nach der Reaktion mit Albumin bei 320° C

6.3.2. Betrachtung der Acetoneluate

Die Elementaranalysen der Acetoneluate zeigten beim Kohlenstoffgehalt eine sehr geringe Schwankung. Sie betrugen 64.5 - 66.7 %. Bei den Wasserstoffgehalten schwankten die Werte der katalysierten Reaktion zwischen 8.2 und 9.3 %. Lediglich die nicht katalysierte Reaktion fiel hier deutlich aus dem Rahmen mit einem Wasserstoffgehalt von nur 3.9 %.

Die Stickstoffanalyse zeigte, daß lediglich Aluminiumoxid neutral eine geringe Eliminierung bei dem Acetoneluat erreichte.

Die Schwefelwerte bestätigten die Wirksamkeit von Aluminiumoxid neutral. Denn hier war es der einzige Katalysator, der eine Abnahme des Schwefelgehaltes zeigte, wie Abbildung 15 zeigt.

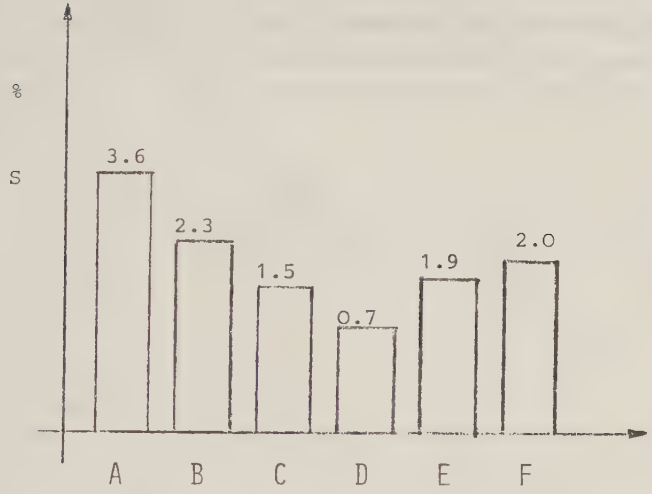


Abbildung 15: Schwefelgehalte der Aceton-Eluate der Reaktion mit Albumin bei 320° C

6.3.3. Betrachtung der Methanol-Elutionen

Die Kohlenstoffwerte waren ziemlich uniform. Sie schwankten zwischen 47.8 und 50.5 %. Die Wasserstoffwerte schwankten zwischen 5.5 und 7.8 %.
Bei Schwefel waren die Ergebnisse uneinheitlich. Die Proben der Reaktionen mit Aluminiumoxid neutral und sauer enthielten keinen Schwefel mehr. Bei der Reaktion mit Molekularsieb 3 Å wurde eine kleine Anreicherung des Schwefels auf 3.8 % beobachtet, während bei der nicht katalysierten Reaktion der Schwefelgehalt sich nicht änderte.
Wie aus Abbildung 16 ersichtlich, funktionierte die Eliminierung am besten bei den katalysierten Reaktionen mit Aluminiumoxid neutral und Molsieb 3 Å.

Es ergab sich eine merkliche Verringerung von ca. 22 % des Stickstoffgehaltes, während bei der unkatalysierten Reaktion sogar eine Anreicherung stattfand.

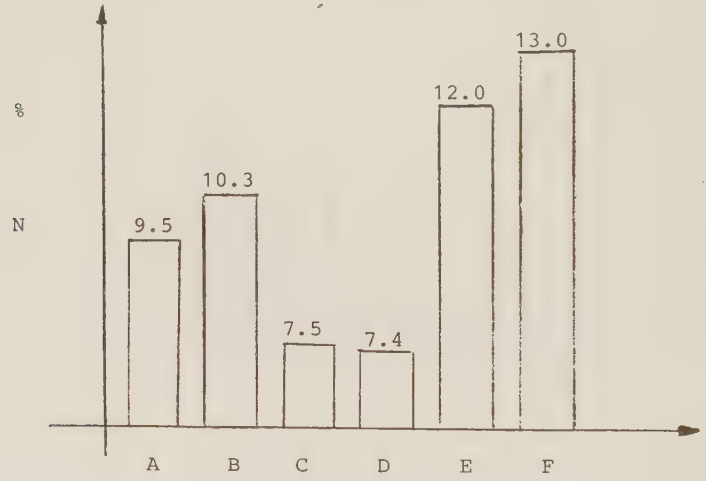


Abbildung 16: Stickstoffgehalt der MeOH-Eluate der anaeroben Reaktion von Albumin bei 320° C

Diese Vorversuche mit Albumin zeigten, daß Aluminiumoxid neutral bei Proteinen ein guter Eliminierungskatalysator ist. Zudem zeigte die Elementaranalyse der Produkte aus der Reaktion mit ortho-Phosphorsäure, daß diese hauptsächlich die Wasserabspaltung begünstigt, denn sie hatte bei weitem den geringsten Kohlenstoffwert aller flüssigen Reaktionsprodukte.

6.4. Albumin-Reaktionen mit Mischkatalysator

Um die Wirksamkeit der Eliminierung zu steigern, wurden dann Versuche mit Mischkatalysatoren durchgeführt. Aluminiumoxid neutral wurde mit verschiedenen anderen Metalloxiden gemischt und eingesetzt. Die Reaktionen wurden bei 240° C - 260° C durchgeführt. Das Schutzgas war Argon.

Die Reaktionsdauer betrug anderthalb Stunden. Als zweiter Komponent des Mischkatalysators wurden Kupfer(I)oxid, Vanadinpentoxid und Vanadylsulfat gewählt.
In Tabelle 6 sind die wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt.

Katalysator	Aceton Elution	Flüssige Reaktionsprodukte
Al_2O_3/Cu_2O	0.7 g	1,8 g
Al_2O_3/V_2O_5	1.1 g	2.9 g
$Al_2O_3/VOSO_4 \cdot 5H_2O$	1.5 g	1.2 g
ohne 210° C	1.0 g	0.6 g

Tabelle 6: Wichtigste Ergebnisse der Reaktion mit Albumin und Mischkatalysatoren bei 240° C

Die Veränderungen in der Aceton-Elution sind nicht von Bedeutung. Die chemischen Zusammensetzungen sind nicht wesentlich verschieden. Die übrigen flüssigen Reaktionsprodukte wurden lediglich gewogen. Aluminiumoxid/Vanadinpentoxid zeigte hier die besten Ergebnisse. Die Ausbeute an flüssigen Reaktionsprodukten wurde gegenüber der nicht katalysierten Reaktion um fast das fünffache gesteigert. Eine weitere theoretisch interessante Eliminierung von Albumin wurde zugunsten der Bearbeitung des Klärschlamms zurückgestellt.

7. REAKTIONEN MIT GETROCKNETEM KLÄRSCHLAMM

7.1. Klärschlamm

Klärschlamm besteht bis zu 90-99.5 % (26) aus Wasser. In getrocknetem Zustand, der sogenannten Trockensubstanz (TS), setzt er sich aus organischen und anorganischen Substanzen zusammen. Der organische Anteil (27) schwankt zwischen 35-80 %. Aus Abbildung 14 ist der allgemeine Aufbau einer Kläranlage zu sehen.

Tabelle 6 zeigt die organischen Anteile der verschiedenen im Klärwerk anfallenden Klärschlämme.

Schlamm	Organischer Anteil %
Frischschlamm	70
Überschußschlamm	80
Ausgefaulter Schlamm	40
Deponierfähiger Schlamm	30-35

Tabelle 6: Organischer Anteil verschiedener Klärschlämme im Klärwerk

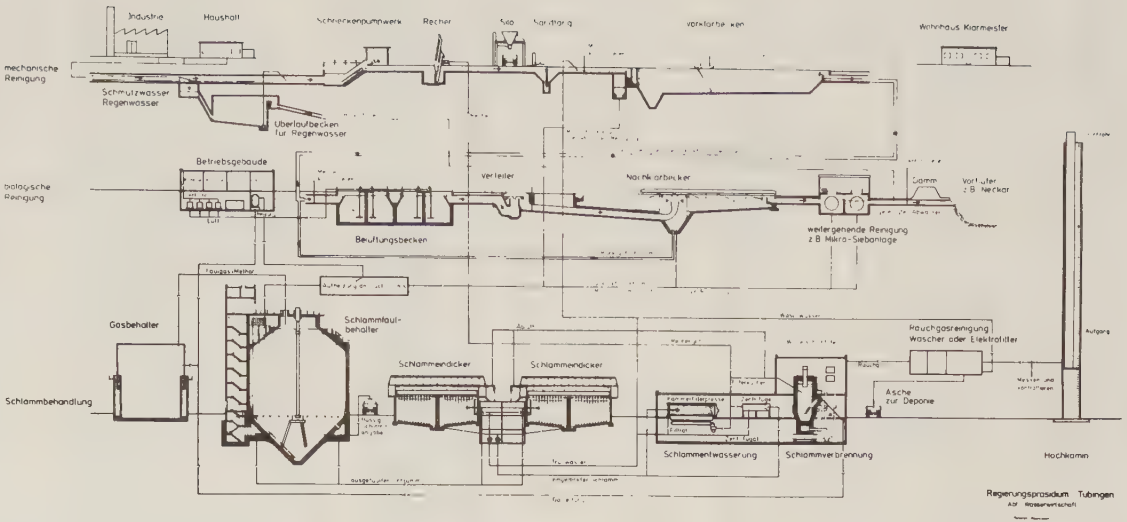


Abbildung 16: Allgemeines Schema eines Klärwerks (28)

Der Klärschlamm stammte von der Kläranlage der Gemeinde Kirchentellinsfurt. Es handelt sich hierbei um eine Anlage mit 15 000 Einwohner-Gleich-Werte (EGW) mit gemischtem häuslichem und industriellem Abwasser. Meine Untersuchungen beschränkten sich auf den Überschußschlamm. Dieser hatte einen Glühverlust (GV) (29), das heißt einen organischen Anteil von 80.5 %. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Bakterienmasse		Element	getrockneter Überschußschlamm	
50 ± 5	%	C	55	%
10	%	H	10	%
14	%	N	10.5	%
1	%	S	1	%
20	%	O	20	%

Tabelle 7: Vergleich der chemischen Zusammensetzung des Überschußschlamms mit der reinen Bakterienmasse

7.2. Trocknung des Klärschlamms

Klärschlamm besteht aus körnigen, flockigen und kolloidalen Feststoffen, zwischen denen sich Wasser befindet. Der Wasseranteil liegt zwischen 90-99.5 %. Dieses Wasser setzt sich aus Hohlraumwasser, Adhäsionswasser, Kapillarwasser, Adsorptions- und Innenwasser zusammen. Die ungefähre Verteilung (25) ist aus Tabelle 8 ersichtlich.

Wasser		Herkunft
Hohlraumwasser	70 %	Raum zwischen dem Feststoff
Adhäsionswasser Kapillarwasser	22 %	
Adsorptionswasser Innenwasser	8 %	Benetzung Zellflüssigkeit Hydratwasser

Tabelle 8: Verteilung des Wassers im Klärschlamm

Je nach Herkunft und Zusammensetzung des Klärschlamms kann diese jedoch schwanken.
Dies ist aus Abbildung 17 zu ersehen.

Das Hohlraumwasser wird durch Eindickung unter Ausnutzung der Schwerkraft beseitigt.
Das Kapillarwasser kann nur mit Fremdenergie, z.B. Zentrifugieren oder Filtrieren eliminiert werden.
Adhäsions- und Innenwasser lassen sich nur thermisch beseitigen.

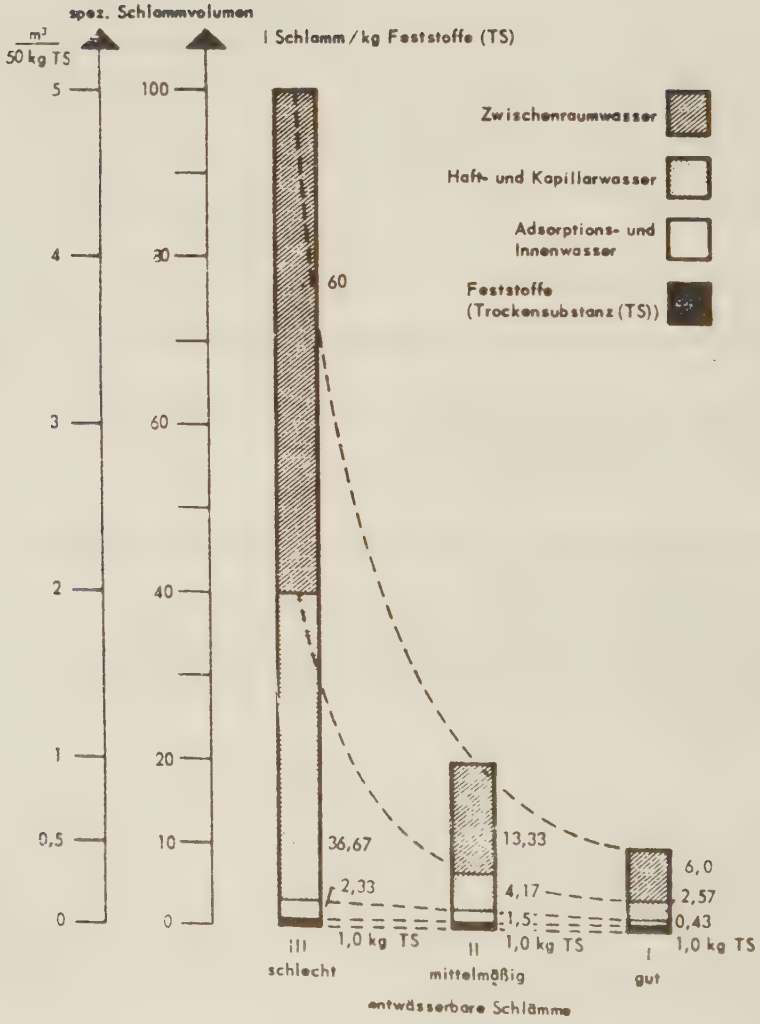


Abbildung 17: Wasserverteilung in schlecht, mittelmäßig und gut entwässerbaren Schlämmen

Die Trocknung des Überschußschlammes wurde nach dem Schema in Abbildung 18 durchgeführt.

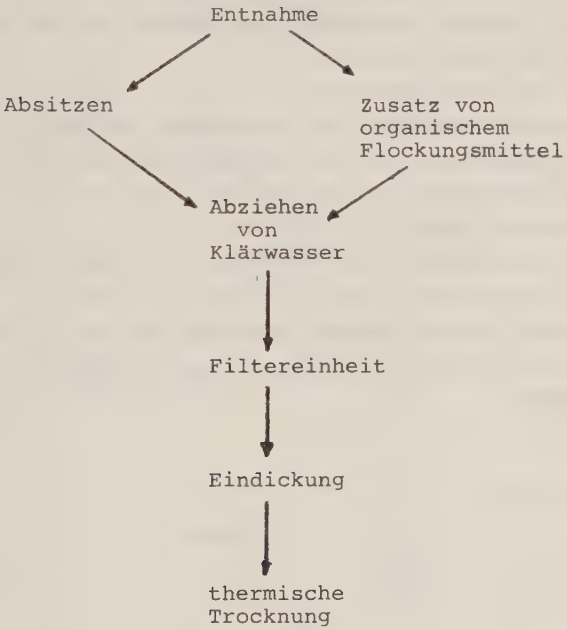


Abbildung 18: Trocknung des Überschußschlammes

Bei Entnahme bestand der Überschußschlamm noch zu 99 % aus Wasser. Zuerst ließ ich den Überschußschlamm einen Tag absitzen um dann das Klärwasser abzuziehen. Hiernach betrug der Wassergehalt immerhin noch 98 %. Später ging ich dazu über, organische Flockungshilfsmittel (26) zu verwenden, die die Flockung beschleunigen. Es handelt sich hierbei um Polyelektrolyte.
Dadurch läßt sich ein Feststoffanteil von 5 % nach eintägigem Absitzen erreichen. Ich verwendete Hydropur 1903 der Fa. Benckiser und Knapsack. Die Versuche in Tabelle 9 führten zur Optimierung des Hydropurzusatzes. Das Optimum lag bei einem Zusatz von 5 %.
In einer Filtriereinheit wurde dann der Überschußschlamm auf ca. 90 % Wasseranteil gebracht. Danach wurde der Schlamm in einem selbstgebauten Thermo-Eindicker (Abbildung 19) in zwei Tagen auf ca. 40 % Feststoffanteile weiter eingeengt.

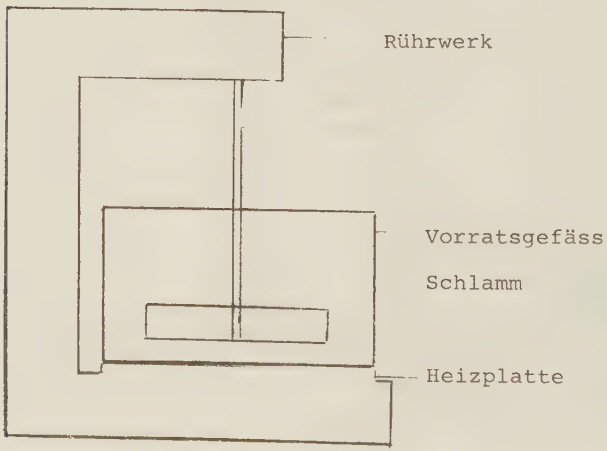


Abbildung 19: Thermo-Eindicker

Absetzdauer (Minuten)	Zugabe von Hydropur 1903 in ml/l Überschußschlamm				
	0 ml ≙ 0 ‰	3 ml ≙ 3 ‰	5 ml ≙ 5 ‰	7 ml ≙ 7 ‰	10 ml ≙ 1 %
15'	980 ml	880 ml	790 ml	840 ml	880 ml
30'	960 ml	770 ml	720 ml	770 ml	850 ml
45'	950 ml	720 ml	695 ml	740 ml	830 ml
60'	945 ml	695 ml	680 ml	735 ml	820 ml

Tabelle 9: Optimierungsversuche mit Hydropur 1903
1:20 in Wasser verdünnt mit Überschußschlamm
aus Kirchentellinsfurt

Abschließend wurde der Überschußklärschlamm zwei Tage im Trockenschrank bei 110° C getrocknet. Vor Einsatz in der Reaktion wurde der getrocknete Überschußschlamm in einem Braun-Elektromixer pulverförmig vermahlen.

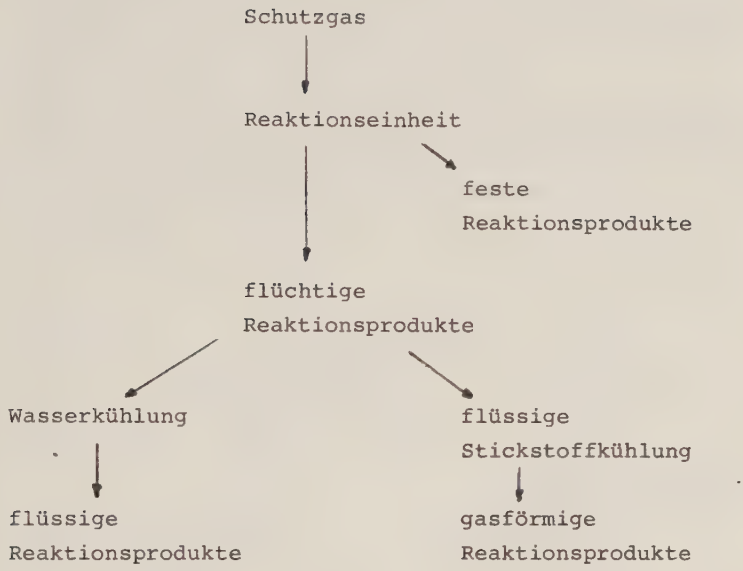
7.3. Anaerobe Eliminierungs-Reaktionen mit Überschußschlamm

7.3.1. Reaktionsführung

Mit dem getrockneten und vermahlenen Klärschlamm wurden anaerobe Reaktionen bei Temperaturen zwischen 180° C und 440° C durchgeführt. Argon wurde als Schutzgas zugesetzt. Es strömte während der ganzen Reaktionsdauer durch das Reaktionsrohr.
Nach der Reaktion wurden die festen und flüssigen Reaktionsprodukte quantitativ untersucht. Der Rückstand wurde noch mit Aceton eluiert. Dieses Eluat wurde zusammen mit den übrigen flüssigen Reaktionsprodukten untersucht. Die Gasfraktion wurde gaschromatographisch untersucht. Aus Abbildung 20 ist die Reaktionsführung ersichtlich.

7.3.2. Analytik

Die flüssigen Reaktionsprodukte waren am interessantesten und wurden daher wesentlich genauer untersucht als die übrigen Reaktionsprodukte. Sie wurden zuerst der Elementaranalyse unterworfen. Anschließend wurden die Verbrennungswärmen ermittelt. Mittels der Gaschromatographie bzw. Gaschromatographie kombiniert mit Massenspektrometrie wurden ein Teil der Reaktionsprodukte untersucht und aufgeklärt. Kernresonanzspektroskopie wurde bei einigen Reaktionen zur Produktbestimmung bzw. Kinetik eingesetzt.
Die festen Reaktionsprodukte wurden zuerst der Elementaranalyse unterworfen. Anschließend wurde noch die Verbrennungswärmen der Rückstände gemessen.



Abbbildung 20: Schema der Reaktionsführung der anaeroben Eliminierung mit Überschußschlamm

Die gasförmigen Produkte wurden zum Teil gaschromatographisch untersucht.

Abbildung 21 zeigt eine Übersicht der eingesetzten analytischen Methoden.

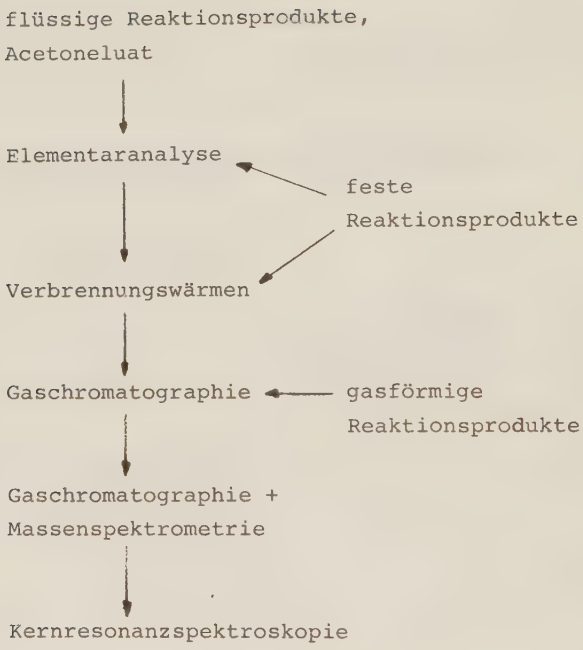


Abbildung 21: Einsatz analytischer Methoden bei Untersuchung der anaeroben Eliminierungsreaktionen am Überschußschlamm

7.3.3. Apparatives

Die erschwerte Reinigung der bei den Albuminreaktionen verwendeten Reaktionsrohre mit asymmetrischem Ausfluß führte zur weiteren Verbesserung des Reaktionsrohres.
Das Rohr besteht nur aus einem einfachen zylindrischen Rohr mit NS 29-Normschliff-Hülse und Kern. Auf diesem Rohr wurde nun ein asymmetrischer Ausguß mit NS 29 Hülse mit HWS-Klammer befestigt. Diese Verbesserungen sind aus Abbildung 22 ersichtlich.

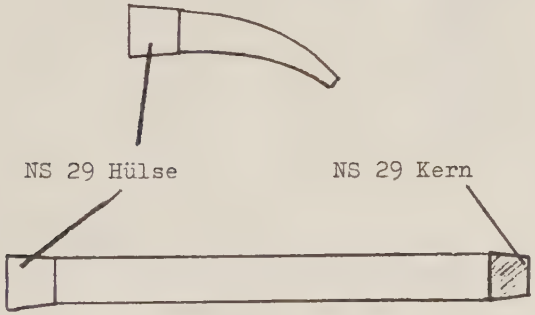


Abbildung 22: Reaktionsrohr und asymmetrischer Ausfluss

Ein neuer Ofenständer wurde gebaut, der es erlaubt, den Ofen und das Reaktionsrohr beliebig bis zu 35° aus der Horizontalen zu neigen.
Abbildung 23 zeigt eine Skizze des Ofenständers.

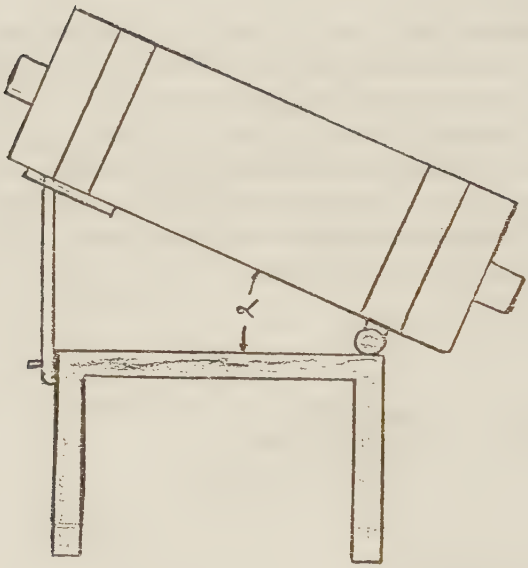


Abbildung 23: Ofenständer mit kontinuerlicher Veränderung des Neigungswinkels des Ofens und Reaktionsrohrs

7.3.4. Aerobe und anaerobe Reaktionsführung

Es wurden auch Versuche mit aerober Reaktionsführung durchgeführt. Zuerst wurde die Reaktion unter stehender Luft, d.h. im geschlossenen System, durchgeführt. Es zeigte sich dabei, daß die bei der Eliminierung entstehenden Gase die Luft in der Reaktionseinheit sehr schnell verdrängen und selbst als Schutzgas für die Eliminierung dienen. Die Elementaranalysen zeigen eine große Übereinstimmung mit den unter Argonatmosphäre durchgeführten Reaktionen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zu sehen.

Zudem wurden auch Reaktionen im Lufstrom durchgeführt. Dabei strömte während der Reaktion anstatt dem Argonstrom Luft durch die Reaktionseinheit. Die Acetoneluate unterscheiden sich im Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt kaum. Der Schwefelgehalt bei den Reaktionen unter Luftstrom jedoch ist fast dreimal größer als bei der unter stehender Luft und sechsmal größer als in Argonatmosphäre durchgeführten Reaktionen.
Siehe Tabelle 10.

Ein Vergleich der Elementaranalysen der Rückstände bestätigt, daß die Reaktion durch die entstehenden Gasprodukte sich ihre Schutzgasatmosphäre aufbaut.
Die Werte der Elementaranalyse für die im Luftstrom abgelaufenen Reaktionen zeichnen sich durch einen hohen Stickstoff- und einen niedrigen Kohlenstoffgehalt aus, während die Reaktion unter stehender Luft vergleichbare Werte wie die in Argonatmosphäre durchgeführten Reaktionen.
Dies zeigt Tabelle 11.

Element	Argonstrom	stehende Luft	Luftstrom
C	66.1	59.08	62.50
H	8.21	9.84	10.35
N	6.25	6.62	6.71
S	0.32	0.64	1.97

Tabelle 10: C-, H-, N-, S-Gehalte in den Acetoneluaten bei aerober und anaerober Reaktionsführung

Element	Argonstrom	stehende Luft	Luftstrom
C	70.20	67.33	59.74
H	3.29	5.76	2.05
N	11.36	11.06	16.84

Tabelle 11: C-, H-, N-Analysen der Rückstände bei aerober und anaerober Reaktionsführung

Die gemessenen Brennwerte der Ölfraktionen bestätigen das Ergebnis aus Tabelle 11.

Die Verbrennungswärmen der Öle bei aerober und anaerober Reaktion sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Schutzgas	Verbrennungswärme kJ/kg
Argon	33 266.8
Luft (stehend)	33 321.7
Luftstrom	31 674.8

Tabelle 12: Brennwerte der flüssigen Reaktionsprodukte bei aerober und anaerober Reaktionsführung.

Diese Verbrennungswärmen liegen über die in der Literatur genannten durchschnittlichen Verbrennungswärmen von Klärschlammtrockensubstanz, die nur 16 200 kJ/kg betragen (30,31,32).

7.3.5. Reaktionsprodukte

Die Ergebnisse der anaeroben Reaktionen waren überraschend. Etwa die Hälfte der zur Verfügung stehenden organischen Masse wurde in hell-dunkelbraunes, ölförmiges Produkt überführt. Dieses Öl war leicht viskos und konnte gut im wassergekühlten Kühlfinger abgefangen werden. Das hellgelbe Öl dunkelt beim längeren Stehenlassen nach. Dies deutet auf hohe Doppelbindungsanteile und eine anschließende Polymerisierung hin. Die Elementaranalyse ist aus Tabelle 13 ersichtlich.

Element	Öl	Überschußschlamm		
	%	unkorrigiert	%	korrigiert
C	66.10	44.00	55.03	
H	8.21	6.66	8.30	
N	6.24	8.39	10.47	
S	0.32	0.87	1.05	

Tabelle 13: Elementaranalyse der ölförmigen Reaktionsprodukte

Das Öl war rückstandsfrei. Deshalb entfällt hier die Korrektur. Es fällt hierbei der niedrige Schwefelwert auf. Dieser Schwefelwert würde demjenigen von lybischem Erdöl entsprechen. Diese Reduktion des Schwefelwertes entspricht einer Eliminierung von über 70 %. Die Eliminierung von Sauerstoff hielt sich in Grenzen. Sie ist lediglich 5 - 7 %. Die Verbrennungswärmen des Öls betrugen durchschnittlich 33 440 kJ/kg.

Der im Reaktionsrohr verbliebene Rückstand war krümmelig und schwarz. 30-40 % des organischen Anteils des Überschußschlamms befanden sich im Rückstand. In diesem Rückstand befinden sich auch anorganische Teile des Überschußschlamms.
Der organische Anteil ist im Verhältnis von 2:1 bis 1:1 mit der anorganischen Masse vermischt. Der kohleartige Rückstand enthielt nach der Elution mit Aceton und Methanol keinen Schwefel mehr. Aus Tabelle 14 ist die Elementaranalyse ersichtlich.

Element	Rückstand (%)		Überschußschlamm (%)	
	unkorrigiert	korrigiert	unkorrigiert	korrigiert
C	35.39	70.5	44.00	55.03
H	1.69	3.30	6.66	8.30
N	5.76	11.28	8.39	10.47
S	0.00	0.00	0.87	1.05

Tabelle 14: Elementaranalyse des Rückstandes.
Die Werte wurden unter Berücksichtigung des anorganischen Rückstandes korrigiert.

Die Verbrennungswärmen schwankten zwischen 16 000 kJ/kg und 29 000 kJ/kg je nach anorganischem Anteil in dem Rückstand. Die Verbrennungswärmen des organischen Anteils des Rückstandes betrugen 32000-36000 kJ/kg und entsprechen somit der Verbrennungswärme der Steinkohle.
Der Gasanteil betrug nur 8-12 % der organischen Masse. Aus gaschromatographischen Untersuchungen zeigte sich, daß 80-85 % des gasförmigen Reaktionsproduktes aus Kohlendioxid bestand, Es wurde ein Methananteil von 1 % gefunden. Daneben entstanden bei der Reaktion noch geringe Mengen von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Aceton.

7.3.6. Reaktionsverlauf

Um den Reaktionsverlauf zu untersuchen, wurden einige Versuchsreihen durchgeführt. Zuerst wurde die Reaktion bei verschiedenen Temperaturen zwischen 180° und 420° C durchgeführt, wobei die Ölausbeute verglichen wurde.

Es zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Ölausbeute von der Reaktionstemperatur. Diese ist in Abbildung 24 im Ausbeute/Reaktionstemperatur-Diagramm zu sehen.

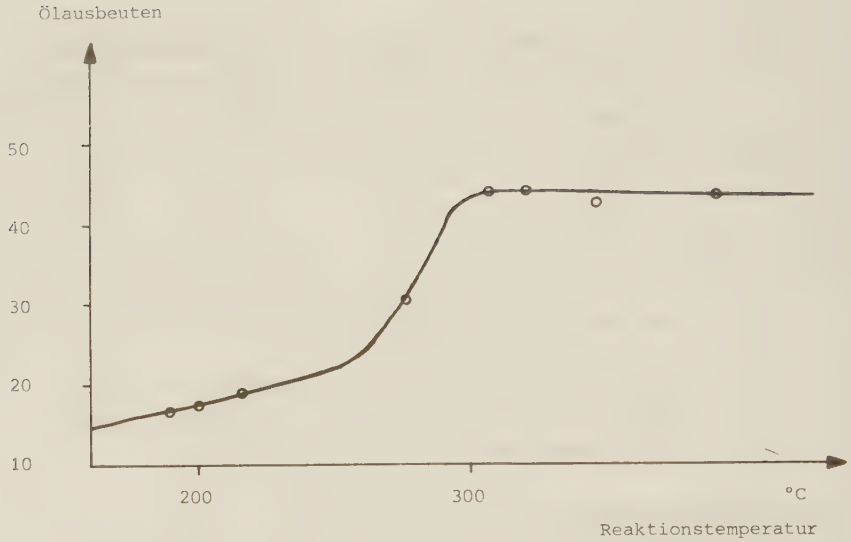


Abbildung 24: Acetoneluatausbeute in % bezogen auf die Ausgangstrockenstubstanz mit anorganischem Rückstand bei verschiedenen Reaktionstemperaturen

Die Reaktionstemperatur wurde extern gemessen. Da das Argon nicht aufgeheizt der Reaktion zugeführt worden ist, ist anzunehmen, daß die tatsächliche Reaktionstemperatur noch unter den angegebenen Werten lag. Der Argonstrom ist dafür verantwortlich, daß das Öl aus dem getrockneten Überschußschlamm fließt. Die abgespaltenen Produkte sind nämlich zuerst gasförmig und kondensieren sofort im Argonstrom.

Es wurde auch der rein zeitliche Ablauf der Reaktion bei konstanter Temperatur untersucht. So wurden die Acetoneluatsausbeuten in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. In dem Ausbeute/Reaktionsdauer-Diagramm in Abbildung 25 liegt die maximale Eluatausbeute bei drei Stunden.

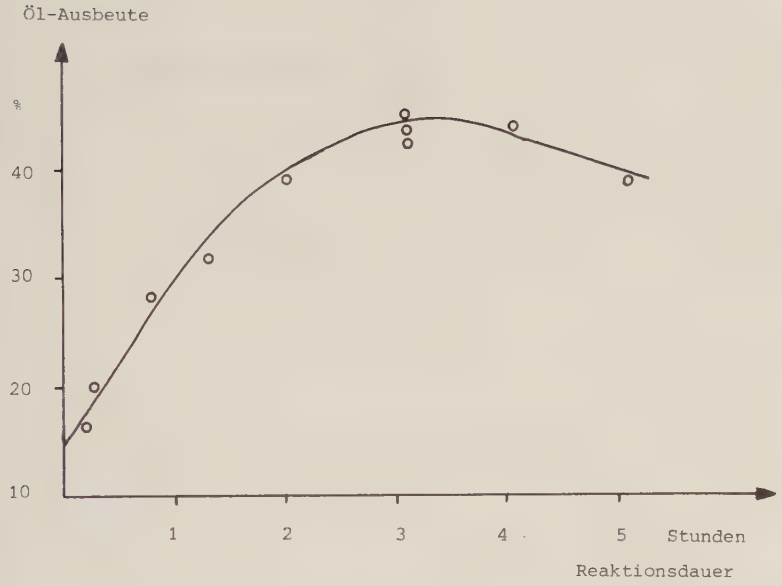


Abbildung 25: Acetonelutionsausbeuten in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer bei 300° C

Die Elementaranalyse der Rückstände zeigte bei Schwefel, Wasserstoff und Stickstoff gleichmäßige Ergebnisse bei allen Reaktionstemperaturen. Lediglich der Kohlenstoffgehalt stieg deutlich an.
Dies zeigt das Kohlenstoffgehalt/Reaktionstemperatur-Diagramm in Abbildung 26 deutlich.

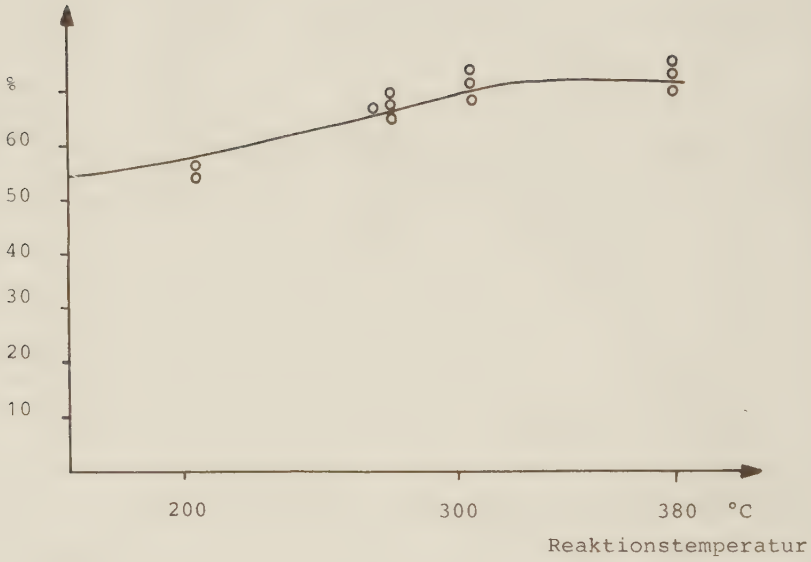


Abbildung 26: Kohlenstoffgehalt der Rückstände bei verschiedenen Reaktionstemperaturen

Die Elementaranalysen der Acetonelutionen zeigten bei Kohlenstoff-,Wasserstoff-und Schwefelwerten eine große Übereinstimmung. Die Stickstoffwerte unterschieden sich deutlich je nach Reaktionstemperatur. Bei tieferen Temperaturen war der Stickstoffgehalt geringer, er stieg jedoch bei höheren Temperaturen wieder deutlich an. Er bleibt jedoch bei ca. 6-7 % in einem Reaktionstemperaturbereich von 270-420° C fast konstant.
Dies ist aus Abbildung 27 ersichtlich.

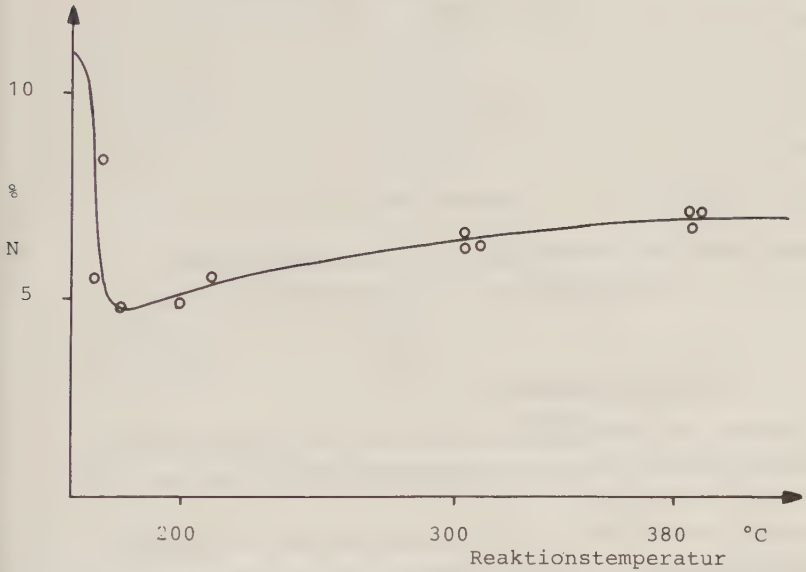


Abbildung 27: Stickstoffgehalt in den Acetonelutionen bei verschiedenen Reaktionstemperaturen

Es zeigte sich auch, daß der Stickstoffgehalt abhängig ist von der Neigung des Reaktionsrohres. Kann die kondensierende Flüssigkeit sofort abfließen, so ist der Stickstoffgehalt deutlich geringer. Es finden im heißen Reaktionsrohr weniger Cyclisierungen statt, weil die Verweilzeit im Reaktionsrohr kürzer ist. Die Ergebnisse einiger Versuche hierzu sind in Tabelle 15 zu sehen. Auf diese Cyclisierungen und Umlagerungen wurde schon 1971/72 hingewiesen (33,34).

Neigungswinkel	Stickstoffgehalt %
10°	8.21
20°	7.31
30°	6.24

Tabelle 15: Stickstoffgehalt in Abhängigkeit vom Neigungswinkel des Reaktionsrohres

7.3.7. Verbrennungswärmen

Es wurden die Verbrennungswärmen einiger ausgesuchter Öle und Rückstände durch kalorimetrische Messungen ermittelt.
Hierbei muß zuerst die Wärmekapazität des Kalorimeters bestimmt werden. Dies geschieht mit einer Substanz, deren Verbrennungswärme bekannt ist.
Die physikalische Formel hierfür ist

$$c = \frac{W_b \cdot M' + h \cdot m'}{T'}$$

wobei W_b die bekannte Verbrennungswärme, M' die Masse der eingewogenen Substanz, h die Verbrennungswärme des Zünddrahts und m' die Masse des Zünddrahts ist.
T' wird aus einem Temperatur/Zeit-Diagramm ermittelt (Abb. 27).
Dabei ist T die Senkrechte zur Zeitachse, die durch den Wendepunkt der ermittelten Kurve geht. Dabei sind die Flächen F_1 und F_2 in Abbildung 27 gleich.

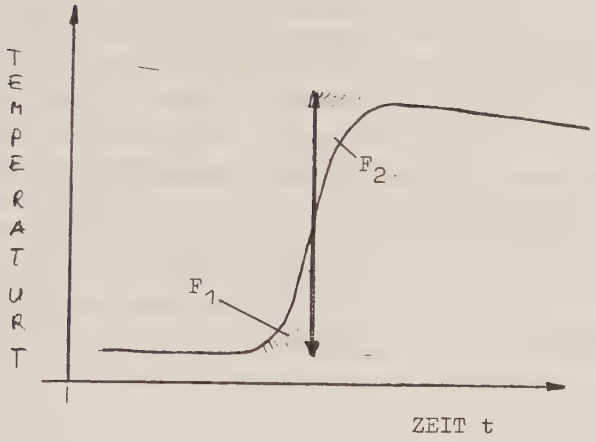


Abbildung 27: Temperatur T/Zeit-t-Diagramm

Für die Verbrennungswärme W_u der unbekannten Substanz gilt

$$W_u = \frac{c \cdot T - h \cdot m}{M}$$

wobei c die Wärmekapazität des Systems, T die Temperaturdifferenz der Kurve im Temperaturdiagramm am Wendepunkt, h die Verbrennungswärme des Zünddrahts, m die Masse der unbekannten Substanz ist.

Die Wärmekapazitäten c und Verbrennungswärmen W_u wurden jeweils dreimal gemessen und anschließend gemittelt.

In Tabelle 16 werden die Verbrennungswärmen einiger anderer Brennstoffe mit denen der flüssigen und festen Reaktionsprodukte der anaeroben Reaktion von Überschußschlamm verglichen.

Substanz	Verbrennungswärme kJ/kg
Erdöl (35)	37500 - 46000
Steinkohle (36)	33000 - 36000
Braunkohle (37)	23800 - 28400
Union Brikett	22900
Klärschlamm (38)	16200
Faulgas (39)	23940
Braunkohle lyophilisiert	24300 - 26000
Überschußschlamm Kirchentellinsfurt	28581.8
Öl-Fraktion der anaeroben Reaktion	33400
Rückstände im Reaktionsrohr	16000 - 28000

Tabelle 16: Verbrennungswärmenverschiedener Substanzen im Vergleich zu den flüssigen und festen Reaktionsprodukten.

In der Literatur wird die Verbrennungswärme des Klärschlamms mit 4000 - 16200 kJ/kg angegeben. Sie ist stark vom anorganischen bzw. Ascheanteil abhängig. Je größer der anorganische Anteil desto geringer ist die Verbrennungswärme der Schlamm-Trockensubstanz.
Der Überschußschlamm aus Kirchentellinsfurt übertraf diesen Wert bei weitem mit einer Verbrennungswärme von 28582 kJ/kg.
Dies liegt sicherlich am geringen anorganischen Anteil, der nur 19,5 % betrug.
Dies zeigt das Heizwert/Ascheanteil-Diagramm in Abbildung 28 deutlich.

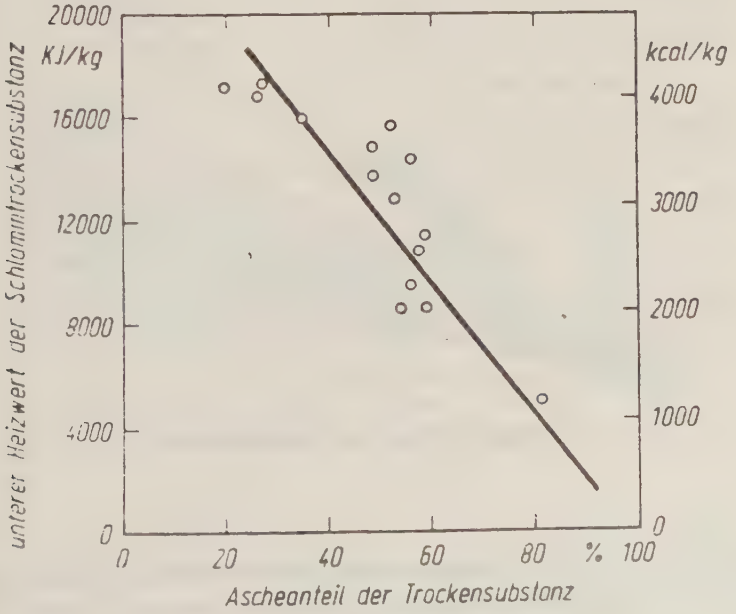


Abbildung 28: Verbrennungswärmen der Schlammtrockensubstanzen nach Untersuchung von Eberhardt und Weiand (40)

Neuere Untersuchungen über die Heizwerte des Klärschlamms, die auf den verschiedenen Charakter des Klärschlamms eingehen, zeigen, daß höhere Verbrennungswärmen bzw. Heizwerte durchaus möglich sind. Dabei zeigt sich der Überschußschlamm in der Nähe der Spitzenwerte für kommunale Klärschlamme. Dies ist aus Abbildung 29 ersichtlich. Der sogenannte untere Heizwert H_u, der sich auf Kcal/kg Trockensubstanz bezieht, entspricht unseren gemessenen Verbrennungswärmen und ist kleiner als der tatsächliche Heizwert.

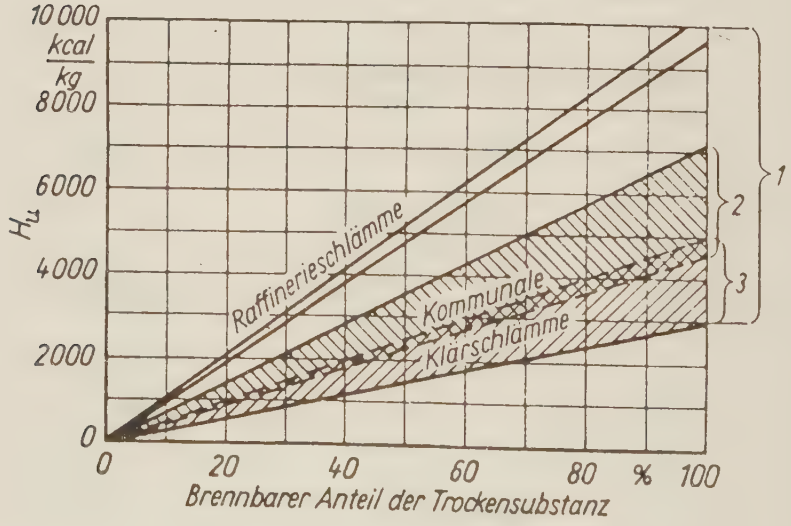


Abbildung 29: Untere Heizwerte H_u (kcal/kg Trockensubstanz) von Schlämmen verschiedener Herkunft und Zusammensetzung 1 industrielle Klärschlämme, 2 Frischschlämme, 3 Faulschlämme (10)

7.3.8. Gaschromatographische und massenspektrometrische Untersuchungen

Die flüssigen Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch und massenspektrometrisch untersucht. Dabei wurden einige Substanzen des flüssigen Reaktionsgemisches aufgeklärt. Eine Aufklärung aller Substanzen wäre sicherlich zu aufwendig gewesen.
Es zeigte sich, daß die Acetoneluate sich kaum von den Rohölfraktionen unterschieden. In Abbildung 30 sieht man ein solches Gaschromatogramm dieser Rohölfraktion.

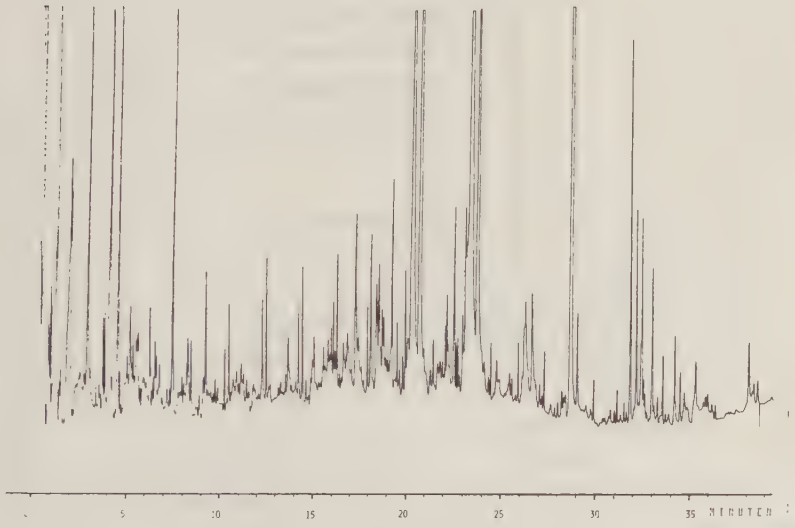


Abbildung 30: Gaschromatogramm der flüssigen Reaktionsprodukte der anaeroben Reaktion mit Überschußschlamm Glaskapillarsäule OV-1 (20m), Temperaturprogramm 50-300° C (4°C/min)

Da das Gaschromatogramm der flüssigen Reaktionsprodukte zu unübersichtlich ist, wurde in Anlehnung an die Trennung

von Novotny, Lee und Bartle (41) die flüssigen Reaktionsprodukte mit dem Trennungsgang in Abbildung 31 getrennt.

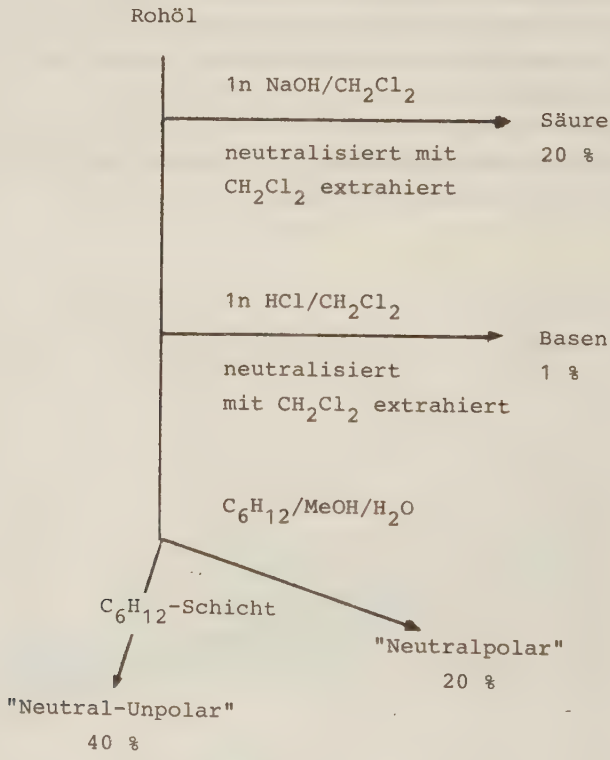


Abbildung 31: Trennungsschema für das Rohöl

Da Verluste bei dieser Trennung auftraten, konnten die Aussagen nur halbquantitativer Natur sein. Neben Kohlenwasserstoffen und Olefinen traten noch Phthalate, Fettsäuren und Steroide gehäuft auf.

Die Fettsäuren stammen von den Lipiden im Überschußschlamm. Die Lipide machen etwa 10 % des Klärschlammes aus. Fette sind Glycerinester der Fettsäuren. Der Fettsäuregehalt war in allen Proben sehr gleichmäßig. Phthalate sind Phthalsäureester. Der Phthalatgehalt war immer sehr hoch. Da Phthalate industriell (42) als Weichmacher eingesetzt werden, ist anzunehmen, daß sie aus dem Industrieabwasser der Gemeinde stammen. In der Literatur wird schon seit 1972 auf die starke Umweltgefährdung durch die Phthalsäureester hingewiesen (43,44). Dioctylphthalsäureester wurde massenspektroskopisch nachgewiesen. Das Massenspektrum ist in Abbildung 32 zu sehen.

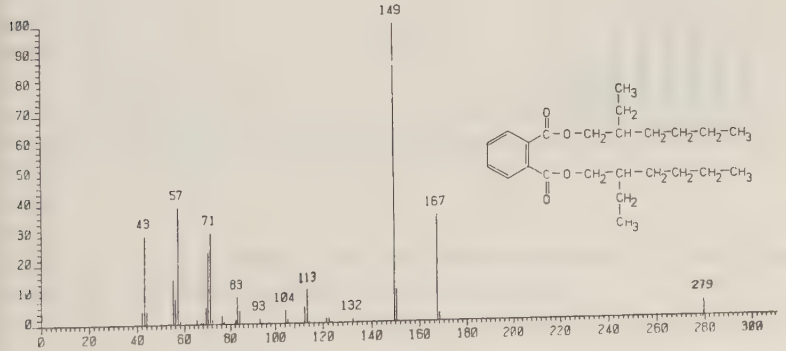


Abbildung 32: Massenspektrum von Dioctylphthalsäureester (DOP)

Steroide wurden auch schon im Klärschlamm nachgewiesen (45) Und zwar handelt es sich um Koprastanol, Cholesterin und Sitosterol. Davon sind Dehydrati s ierungsprodukte von

Koprastanol die Hauptkomponenten.
Abbildung 33 zeigt ein Massenspektrum von Koprastanol.

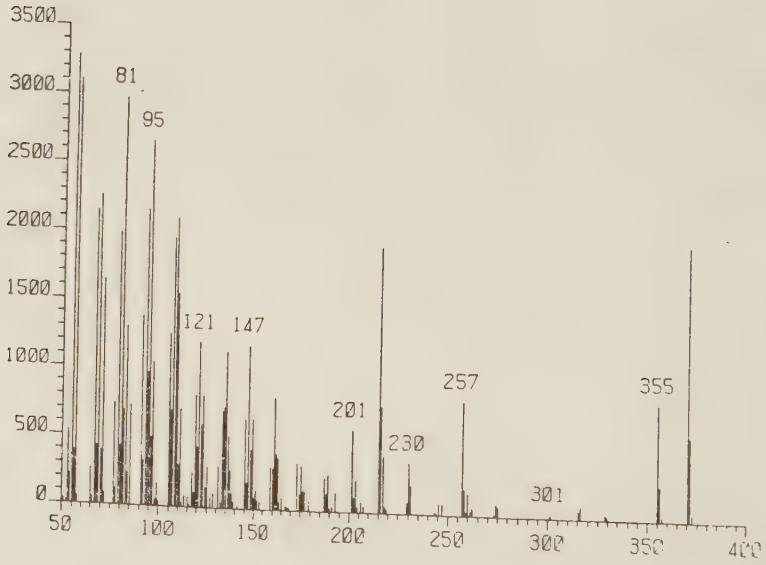


Abbildung 33: Massenspektrum von Koprastanol

Ein im Massenspektrum nachgewiesenes Olefin ist das n-Octadecen.
Sein Massenspektrum ist in Abbildung 34 zu sehen.

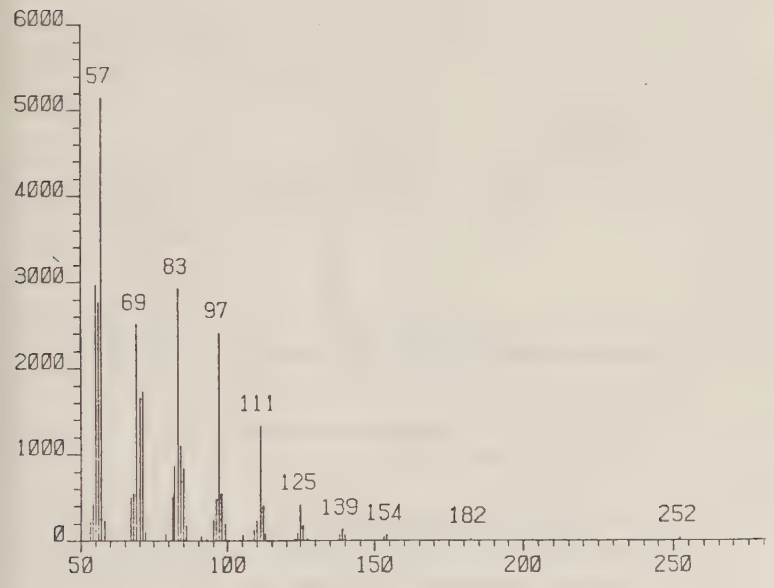


Abbildung 34: Massenspektrum von n-Octadecen

Abschließend ist in Abbildung 35 noch ein Gaschromatogramm zu sehen, in dem die hauptsächlich vorkommenden Substanzen eingezeichnet sind.

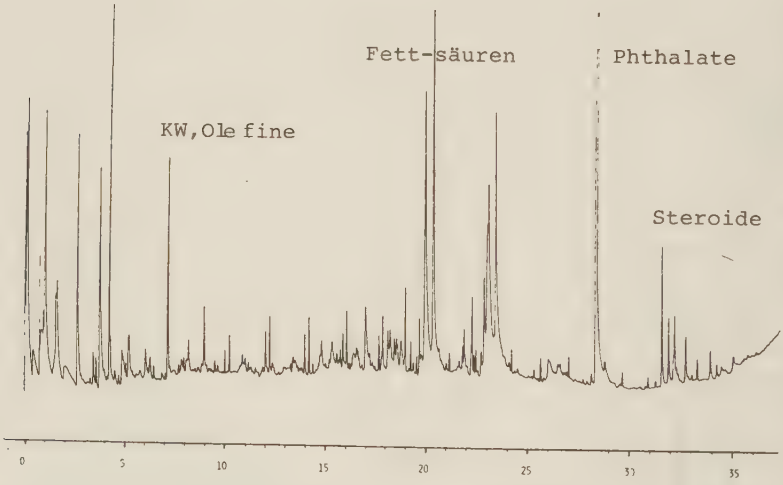


Abbildung 35: Übersichtschromatogramm der flüssigen Reaktionsprodukte. Glaskapillarsäule OV-1, (20m), Temperaturprogramm 50-300°C (4°C/min)

Die gasförmigen Reaktionsprodukte wurden auch gaschromatographisch untersucht. Das Gas bestand in der Hauptsache aus Kohlendioxid (80-85%), Kohlenmonoxid (5-7.5%) und Methan (1%). Daneben wurden noch Aceton, Ammoniak, niedere Amine und Schwefelwasserstoff nachgewiesen.

Abbildung 36 zeigt ein Pyrolyse-Gaschromatogramm des getrockneten Überschußschlammes bei dem deutlich die Dioctylphthalat (DOP)-Kontamination des Klärschlamms zu sehen ist. (46,47)

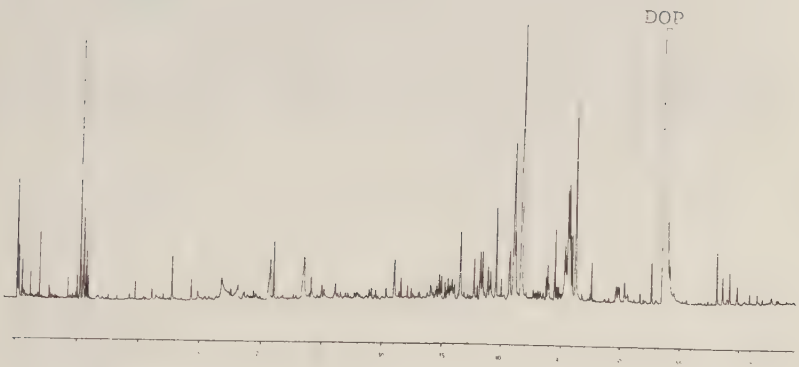


Abbildung 36: Pyrolyse-Gaschromatogramm des getrockneten Überschußschlammes
Glaskapillarsäule OV-1 (20m)
Temperaturprogramm 50-300°C (4°C(min)

7.3.9. Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

Es erschien sinnvoll, die flüssigen Reaktionsprodukte mit der ^{1}H-NMR-Spektroskopie zu untersuchen. Dies wurde zur Bestimmung des Verhältnisses von Aliphaten zu Aromaten durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß die Aromaten bei anaeroben Reaktionen mit dem Überschußschlamm zu vernachlässigen sind.
Abbildung 37 zeigt ein typisches ^{1}H-NMR-Spektrum der Rohölfraktion.

Im aliphatischen Bereich liegen bei 0,9 ppm und 1,28 ppm die Hauptresonanzen, die von CH_3- und CH_2-Gruppen herrühren. Die Resonanzen im Bereich von 1,9 - 2,9 ppm sind sicherlich verschiedenen im Rohöl vorhandenen Aminen, Ketonen und Hydroxyverbindungen zuzuordnen.

Die Resonanzen bei 5.3 ppm und 5.72 ppm stammen sicherlich von den im frischen Rohöl befindlichen Olefinen. Diese Resonanzen verschwinden fast ganz bei älteren Ölen, da wahrscheinlich eine Polymerisation der ungesättigten Verbindungen stattfindet (vgl. Abb. 44/45).
Im Aromatenbereich traten im allgemeinen keine Resonanzen auf.

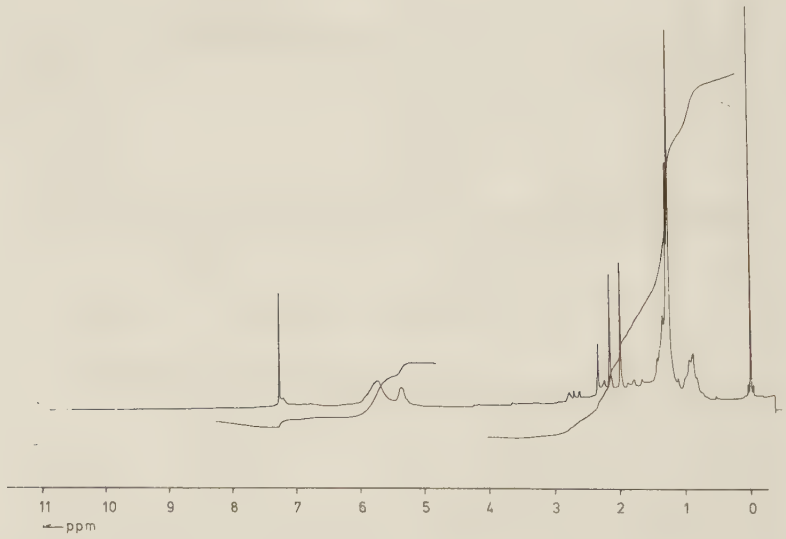


Abbildung 37: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz) des frischen Rohöls mit $CDCl_3$/TMS als Lösungsmittel

Anschließend wurden die flüssigen Reaktionsprodukte in den ersten 35 Minuten der Reaktion untersucht. Die ^{1}H-NMR-Spektren sind in Abbildung 40-45 zu sehen. Die Ergebnisse der Auswertung sind tabellarisch in Tabelle 17 zusammengefaßt. Dabei sieht man deutlich, daß die aliphatische Kettenlänge der flüssigen Produkte kurz ist. Nach 22-24 Minuten erreicht die Kettenlänge ein Maximum. Dies ist graphisch im CH_2-Gruppen/Reaktionsdauer-Diagramm in Abbildung 38 dargestellt.

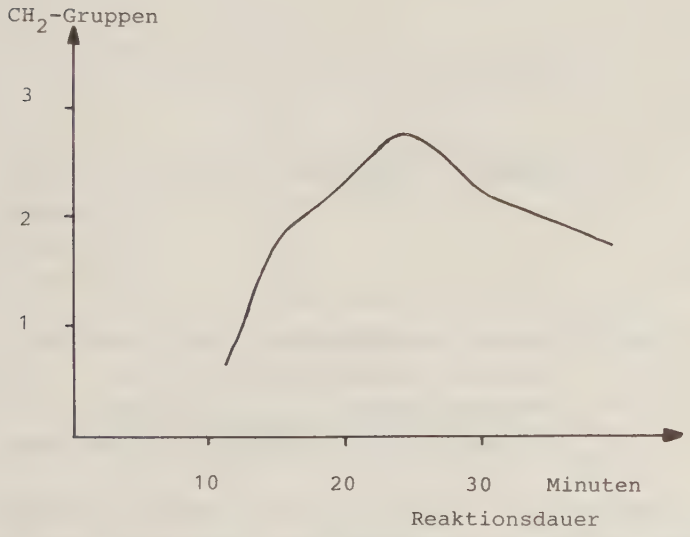


Abbildung 38: Kettenlänge der Aliphaten
CH_2-Gruppen je CH_3-Gruppen wobei
1-Butan und 3-Octan entspricht.
Die Werte wurden der Tabelle 17 entnommen.

Die Wasserabspaltung, die auf der Abspaltung der Hydroxylgruppen beruht, ist deutlich bei einer Reaktionsdauer zwischen 15 und 20 Minuten zu beobachten. Diese Aussage wird noch dadurch untermauert, daß die Doppelbindungsanteile nach 20 Minuten deutlich ansteigen.
Dies wird noch in Abbildung 40 verdeutlicht.

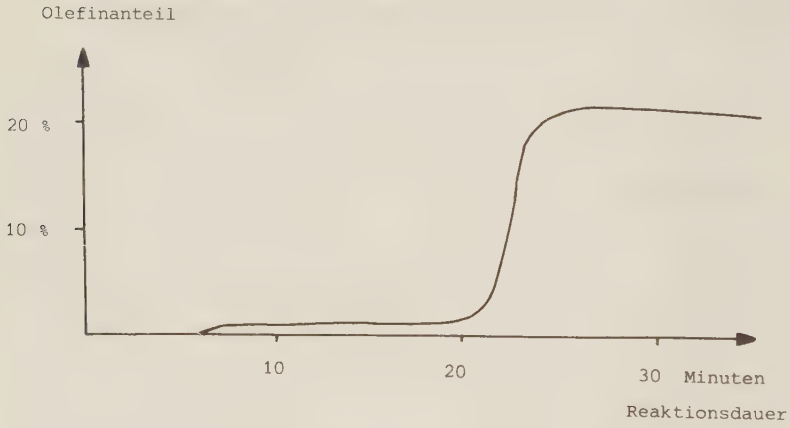


Abbildung 40: Doppelbindungsanteile in den flüssigen Produkten in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer.
Die Werte wurden der Tabelle 17 entnommen.

Die Auswertung der mittleren Spektren erfolgte aus der Integration der einzelnen Spektren. Ich nahm an, daß eine CH_3-Gruppe drei Protonen, eine CH_2-Gruppe zwei Protonen und eine olefinische CH-Gruppe einem Proton entspricht.

Fraktionen (Minuten)	$-CH_3$ 0.87 ppm	$-CH_2$ 1.24 ppm	Äther-Hydroxy 3.1-3.8 ppm	H_2O 4.4-5.0 ppm	Dobi 5.0-5.5 ppm
0 - 12	1	0.68	0.23	-	-
	Auf eine CH_3-Gruppe kommt eine CH_2-Gruppe				
12 - 15	1	1.7	0.51	-	0.04
	Auf eine CH_3-Gruppe kommen 2.6 CH_2-Gruppen				
15 - 20	1	2.26	0.17	0.31	0.06
	Auf eine CH_3-Gruppe kommen 3.4 CH_2-Gruppen				
20 - 24	1	2.79	0.12	-	0.20
	Auf eine CH_3-Gruppe kommen 4.2 CH_2-Gruppen				
24 - 29	1	2.22	-	-	0.22
	Auf eine CH_3-Gruppe kommen 3.3 CH_2-Gruppen				
29 - 35	1	1.87	-	-	0.20
	Auf eine CH_3-Gruppe kommen 2.8 CH_3-Gruppen				

Tabelle 17: Auswertung der ^{1}H-NMR-Spektren (Abbildungen 39-44) während der ersten 35 Minuten der anaeroben Reaktion mit Überschußschlamm.

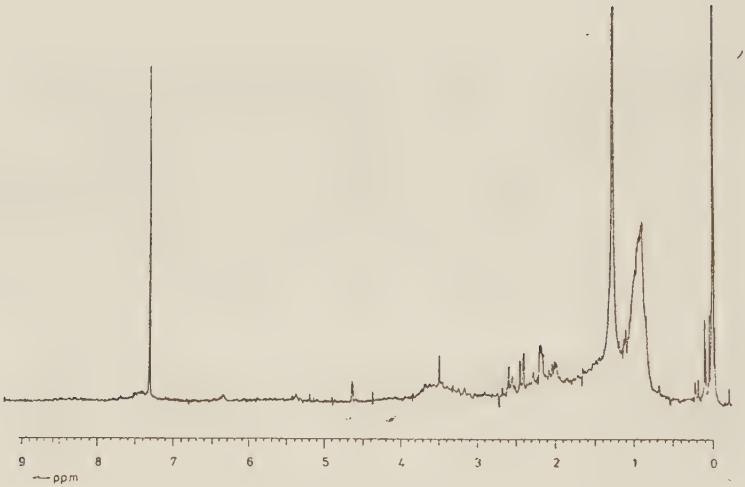


Abbildung 40: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz) der flüssigen Reaktionsprodukte in $CDCl_3$/TMS bei einer Reaktionszeit von 0-12 Minuten.

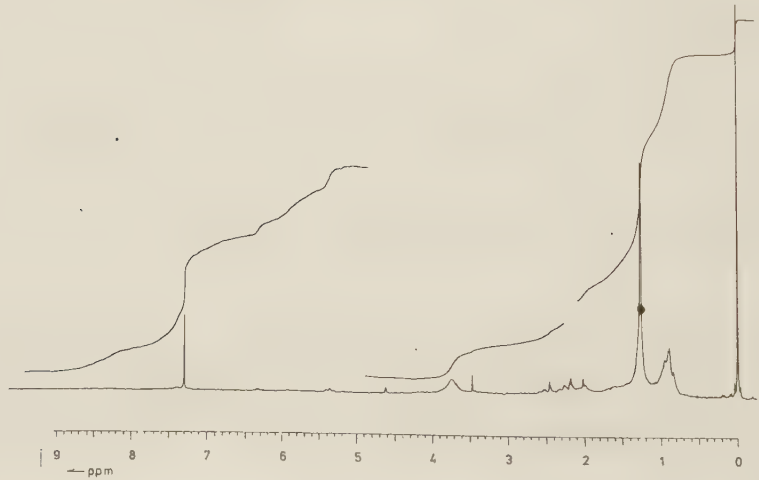


Abbildung 41: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz) der flüssigen Reaktionsprodukte in $CDCl_3$/TMS bei einer Reaktionszeit von 12-15 Minuten.

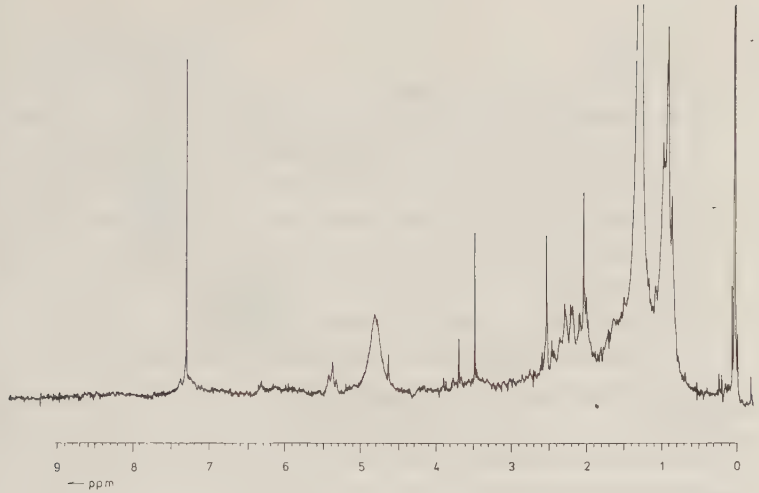


Abbildung 42: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz) der flüssigen Reaktionsprodukte in $CDCl_3$/TMS bei einer Reaktionszeit von 15-20 Minuten.
Bei 4.82 ppm H_2O-Resonanz. Bei 5.38 ppm Olefinresonanz.

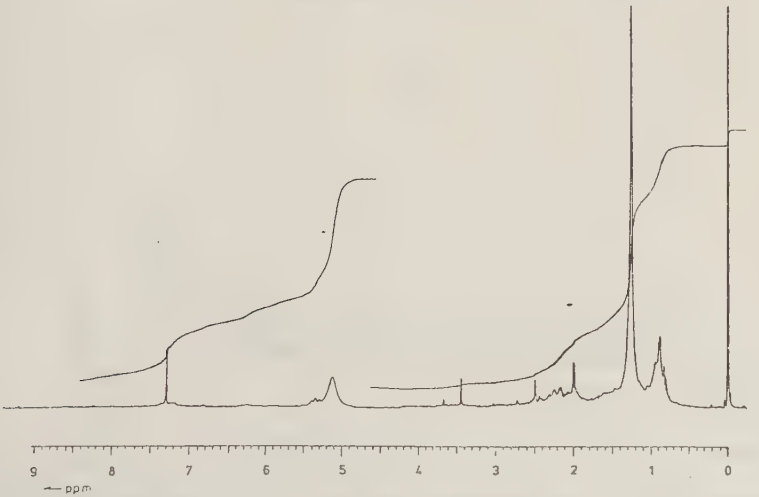


Abbildung 43: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz) der flüssigen Reaktionsprodukte in $CDCl_3$/TMS bei einer Reaktionszeit von 20-24 Minuten.
Bei 5.15 ppm Olefinresonanz.

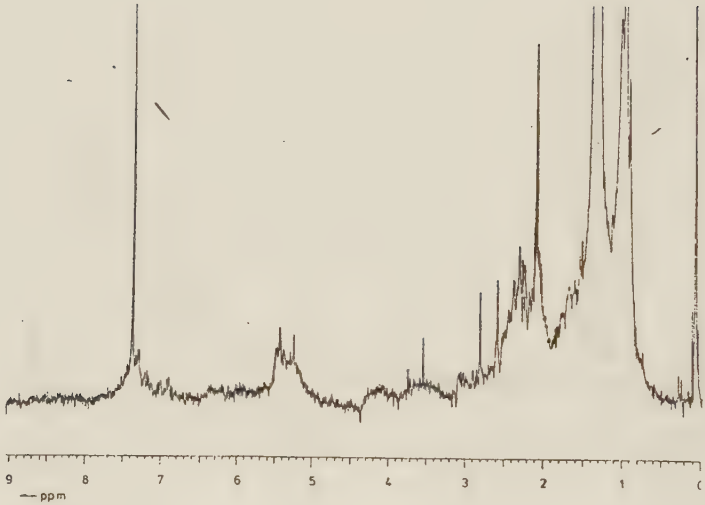


Abbildung 44: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz) der flüssigen Reaktionsprodukte in $CDCl_3$/TMS bei einer Reaktionszeit von 24-29 Minuten.

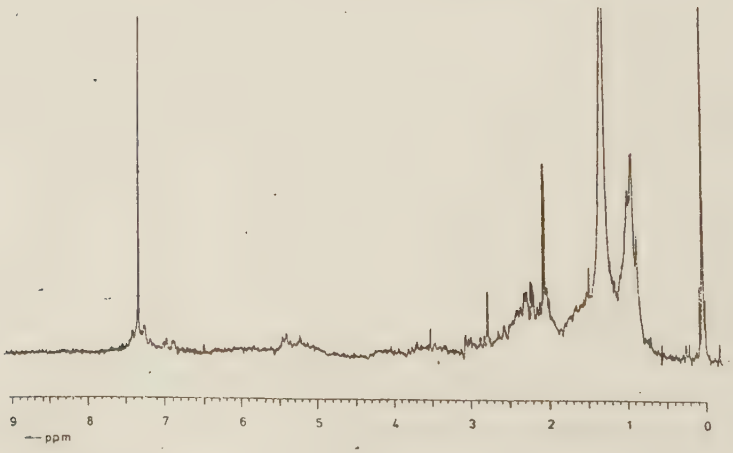


Abbildung 45: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz) der flüssigen Reaktionsprodukte in $CDCl_3$/TMS bei einer Reaktionszeit von 29-35 Min. Die Probe stand zwei Tage. Die Olefinre sonanz ist wegen der erfolgten Polymerisation fas verschwunden.

Die ^{13}C-Festkörper-Kernresonanzspektroskopie hat für die Bestimmung fester Polymerer sehr große Bedeutung erlangt (48). Außerdem wurde diese Methode bei der Untersuchung fossiler Brennstoffe angewandt (49). Es lag daher nahe, sie auch bei der Untersuchung von Klärschlamm anzuwenden. Es wurden Spektren im Cross Polarisation/Magic Angle Spinning (CP/MAS)-Verfahren von Überschußschlamm (Abbildung 46), Torf (Abbildung 47), Braunkohle (Abbildung 48) und Huminsäure (Abbildung 49) aufgenommen.* Die Aussagen, die aus solchen Spektren gemacht werden können, sind natürlich nur qualitativer Art. Die jeweiligen Strukturelemente sind in den Spektren eingezeichnet. Dabei muß berücksichtigt werden, daß der Klärschlamm wesentlich mehr Stickstoff enthält als die übrigen Verbindungen. Die Elementaranalysen von Braunkohle, Torf, Huminsäure und Überschußschlamm sind in Tabelle 18 aufgeführt.

	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Braunkohle	61,47	5,07	0,88	0,1
Torf (36)	59-63	5,1-6,1	0,9-1,9	0,2-0,5
Huminsäure	39,06	5,40	5,45	3,44
Überschußschlamm	55,04	10,	10,47	1,32

Tabelle 18: Vergleich der Elementaranalysen von Braunkohle, Torf, Huminsäure und Überschußschlamm

* Ich danke den Herren Dr. Müller und Dr. Förster der Firma Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, für die Aufnahme der Spektren.

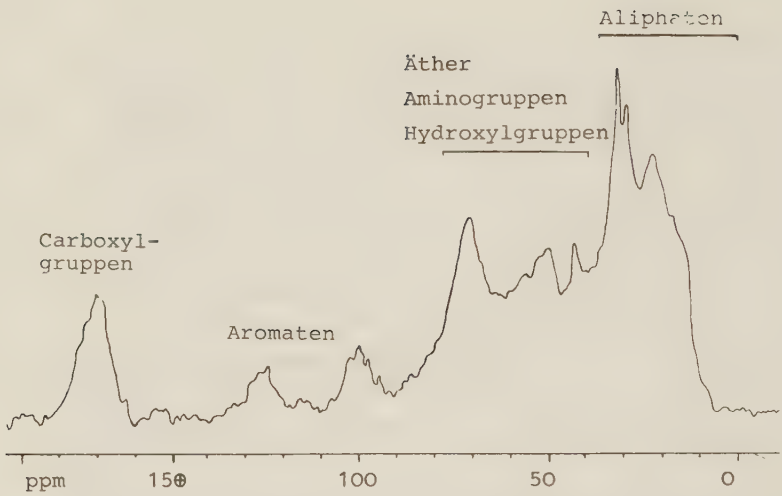


Abbildung 46: ^{13}C-Festkörper-Kernresonanzspektrum (50.3 MHz) von Überschußschlamm

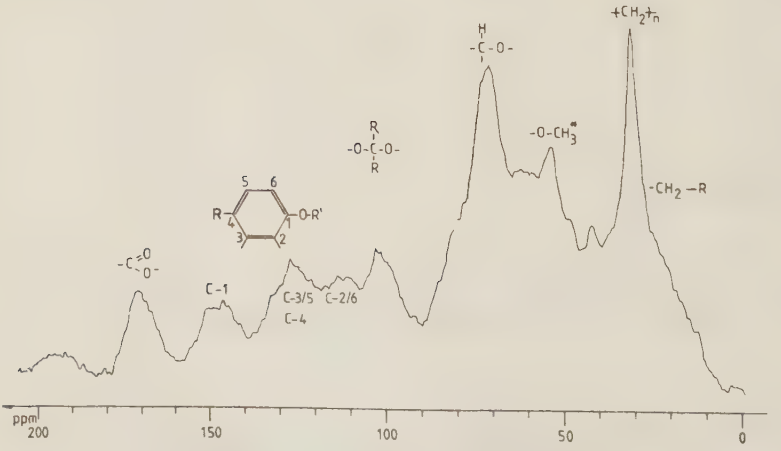


Abbildung 47: ^{13}C-Festkörper-Kernresonanzspektrum (50 MHz) von Torf

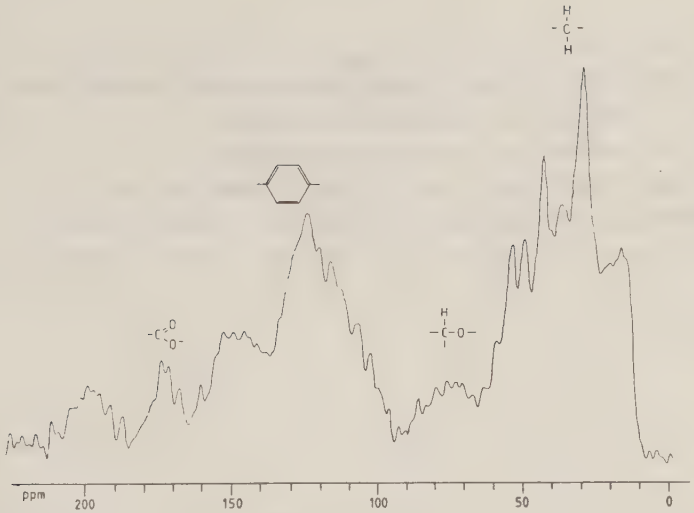


Abbildung 48: ^{13}C-Festkörper-Kernresonanzspektrum (50.3 MHz) von Braunkohle

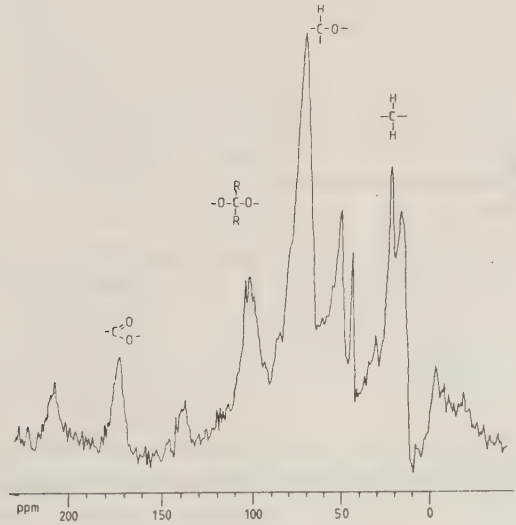


Abbildung 49: ^{13}C-Festkörper-Kernresonanzspektrum (75.46 MHz) von Huminsäure

Es wurden auch in einem Acetoneluat Dioctylphthalsäureester mittels ^{1}H- und ^{13}C-NMR nachgewiesen. Diese Spektren sind in Abbildungen 50 und 51 zu sehen.
Das Protonenspektrum zeigt Aromatenresonanzen bei 7.38 - 7.74 ppm. Das Dublett bei 4.2 ppm stammt von den C-8-Protonen. Es treten bei 0.88 ppm und 1.28 ppm noch Resonanzen auf, die von CH_3- und CH_2-Gruppen herrühren.

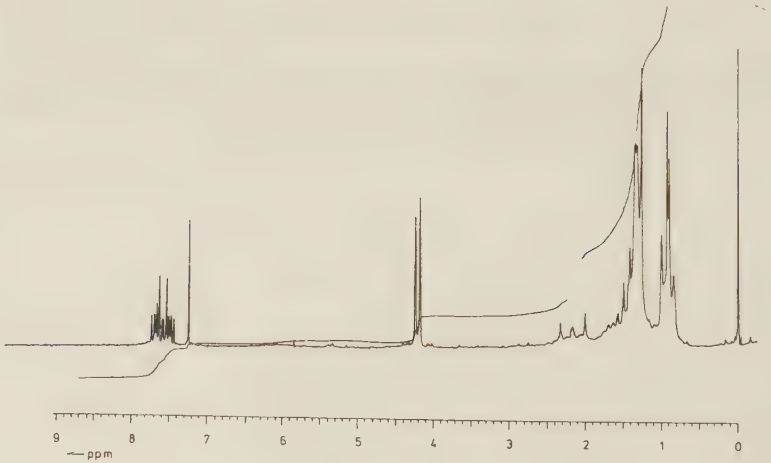


Abbildung 50: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz) von Dioctylphthalsäure (DOP) aus dem Acetoneluat in $CDCl_3$/TMS

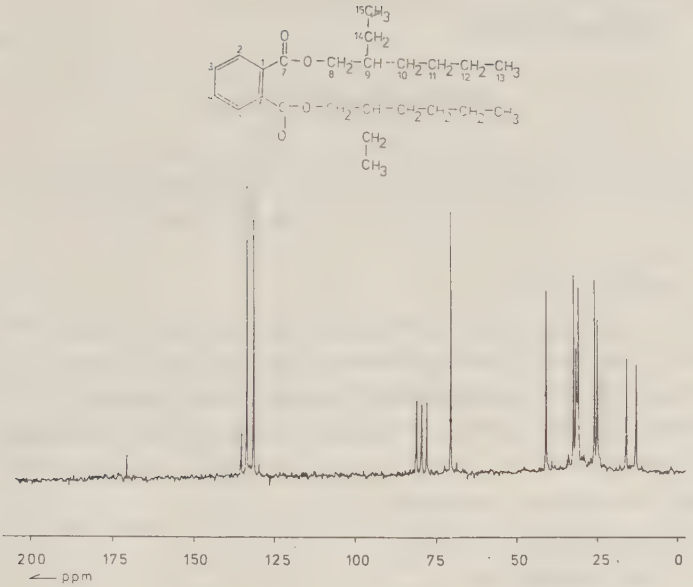


Abbildung 51: ^{13}C-NMR-Spektrum (90 MHz) von Phthalsäurebis (2-äthylhexylester) aus dem Aceton-Eluat in $CDCl_3$

C-1/C-6	132.3 ppm	C-10	30.3 ppm
C-2/C-5	130.6 ppm	C-11	28.8 ppm
C-3/C-4	128.6 ppm	C-12	22.8 ppm
C-7	167.4 ppm	C-13	13.9 ppm
C-8	67.9 ppm	C-14	23.7 ppm
C-9	38.6 ppm	C-15	10.8 ppm

Mittels ^{13}C-NMR wurde die genaue Struktur der Verbindung bestimmt. Es handelte sich um Phthalsäurebis(2-äthyl-hexylester) (50,51).

7.4. Anaerobe katalytische Reaktionen mit Überschußschlamm

7.4.1. Analogien zur anaeroben Reaktion

Die Reaktionsführung, Analytik und apparativer Aufbau entsprachen den anaeroben Reaktionen. Die Reaktionen mit Katalysator wurden nur unter Argon durchgeführt.

7.4.2. Katalysatoren

Es wurden einfache Metalloxide als Katalysatoren und Mischkatalysatoren, die aus einer Mischung von Aluminiumoxid neutral und verschiedenen Metalloxiden bestand, eingesetzt. Dabei wurde der Katalysator mit dem Überschuß-Klärschlamm verrieben. Als einfache Katalysatoren wurden folgende Substanzen verwendet.

Aluminiumoxid neutral
o-Phosphorsäure
Kupfer(I)oxid
Kupfer(II)oxid
Vanadin(V)pentoxid
Nickel(II)oxid
Vanadylsulfat
Stahlrohr (Chrom, Nickel, Molybdän)
Ölschiefer

Es wurden dann Mischkatalysatoren auf Aluminiumoxid-Basis hergestellt. Die oben genannten Katalysatoren wurden im Verhältnis 1:1 mit Aluminiumoxid neutral gemischt und dann mit dem Überschlußschlamm verrieben.

7.4.3. Ergebnisse der katalytischen anaeroben Eliminierung

Durch den Einsatz von Katalysatoren bzw. Mischkatalysatoren wurde versucht, die Eliminierung der Heterofunktionen zu erleichtern.

Das Hauptproblem dabei ist,daß gleichzeitig Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel eliminiert werden sollen.
Es wird kaum möglich sein, einen Katalysator zu finden, der alle Eliminierungen in gleicher Weise begünstigt.

Für mich hatte die Stickstoff-Eliminierung Priorität, weil im Öl immer noch 5-7 % Stickstoff enthalten sind.

Die einfachen Metalloxide katalysierten die Eliminierungen nicht. Schließlich gelang es mit Al_2O_3/CuO den Stickstoffgehalt auf 2.25 % zu reduzieren.
Dies entspricht einer Stickstoffeliminierung von 80 %.
Einzelne Öle hatten einen Phthalatgehalt von bis zu 20%. Dieser hohe Anteil wurde auch gaschromatographisch direkt nachgewiesen.

Die Verbrennungswärme des Öls war mit 39700 kJ/kg sehr hoch. Dies ist eine Steigerung von ca. 6200 kJ/kg gegenüber der nicht katalysierten Reaktion. Bei 10 verschiedenen Messungen betrug die durchschnittliche Steigerung der Verbrennungswärme 4200 kJ/kg.
Dies rückt das Öl aus der katalysierten Reaktion sehr in die Nähe des Erdöls, dessen Verbrennungswärme zwischen 37500 und 46000 kJ/kg liegt.

Die Versuche mit Katalysatoren, die noch keineswegs optimiert sind, sind vielversprechend. Bei der Komplexität der Reaktion ist die Tatsache, daß eine Katalyse stattfindet, bemerkenswert und läßt hoffen, daß hier auch noch Verbesserungen möglich sind.

8. DISKUSSION

Die anaerobe Eliminierung von Überschußschlamm mit und ohne Katalysatoren zeigten vielversprechende Ansätze als neue Methode der Klärschlammkonvertierung.
So gelingt es doch in einer sehr kurzen Zeit von bis zu drei Stunden, den Klärschlamm in großer Ausbeute (70-80%) in feste und flüssige Produkte zu überführen. Diese sind leicht zu handhaben und besitzen durchaus brauchbare Verbrennungswärmen.

Bis heute werden nur ein geringer Teil der Biomasse Klärschlamm energetisch ausgenutzt. Die Nutzung beruht bei uns auf der Faulgasentwicklung.
Die Nachteile dieser Methode sind lange Verweilzeit von bis zu drei Wochen, geringe Volumensverminderung, schlechte Ausnutzung des organischen Anteils des Klärschlamms und die schwierige Handhabung des Produktes.
In Abbildung 53 ist ein Schema eines konventionellen Klärwerkes wiedergegeben.
Schon rein optisch prägen heute die Faultürme das Bild der Klärwerke.

Bei Anwendung der anaeroben Eliminierung könnte man auf diese Faultürme verzichten.
So könnte ein Klärwerk der Zukunft aussehen, wie das in Abbildung 54 skizzierte.

Dabei würde der Hauptvorteil der Klärschlamm-Verbrennungsanlagen von heute, eine starke Volumenverminderung, aufrechterhalten. Die anfallende Kohle könnte verbrannt werden, um Energie für die Prozeßführung zu liefern. Das anfallende Rohöl könnte entweder zur Energiegewinnung verbrannt werden oder als Rohstoffquelle genutzt werden.

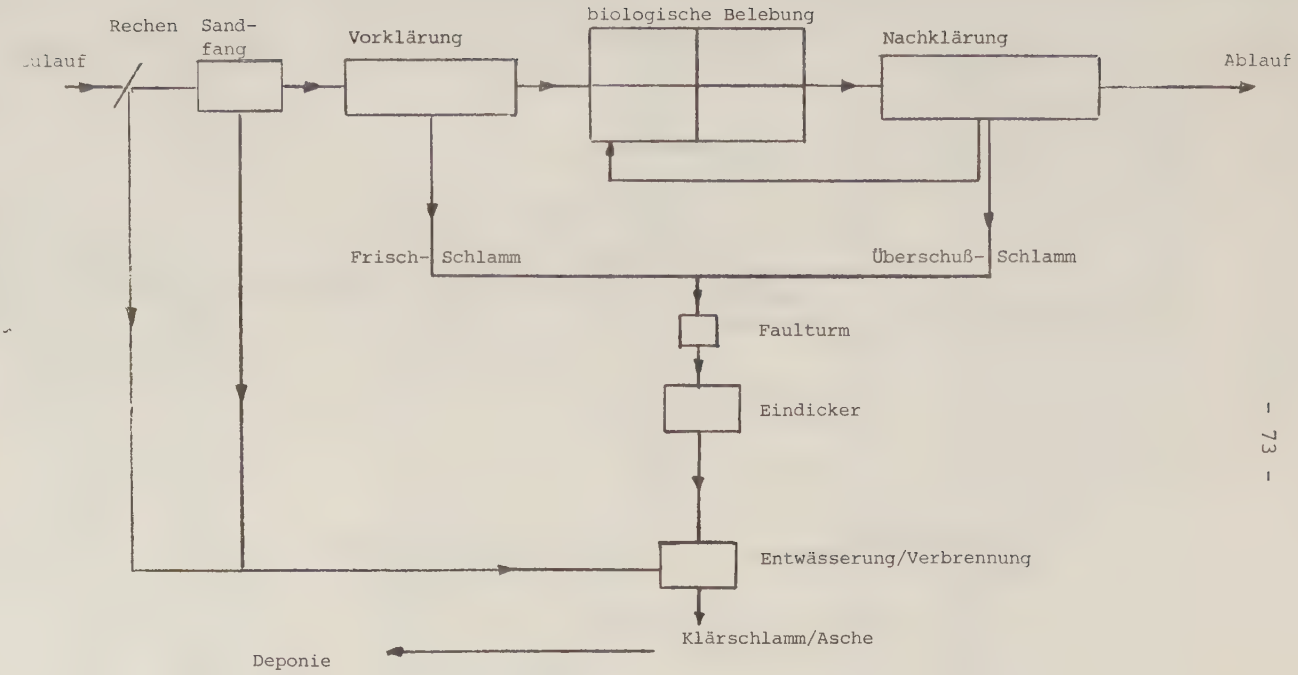


Abbildung 52: Konventionelles Klärwerk

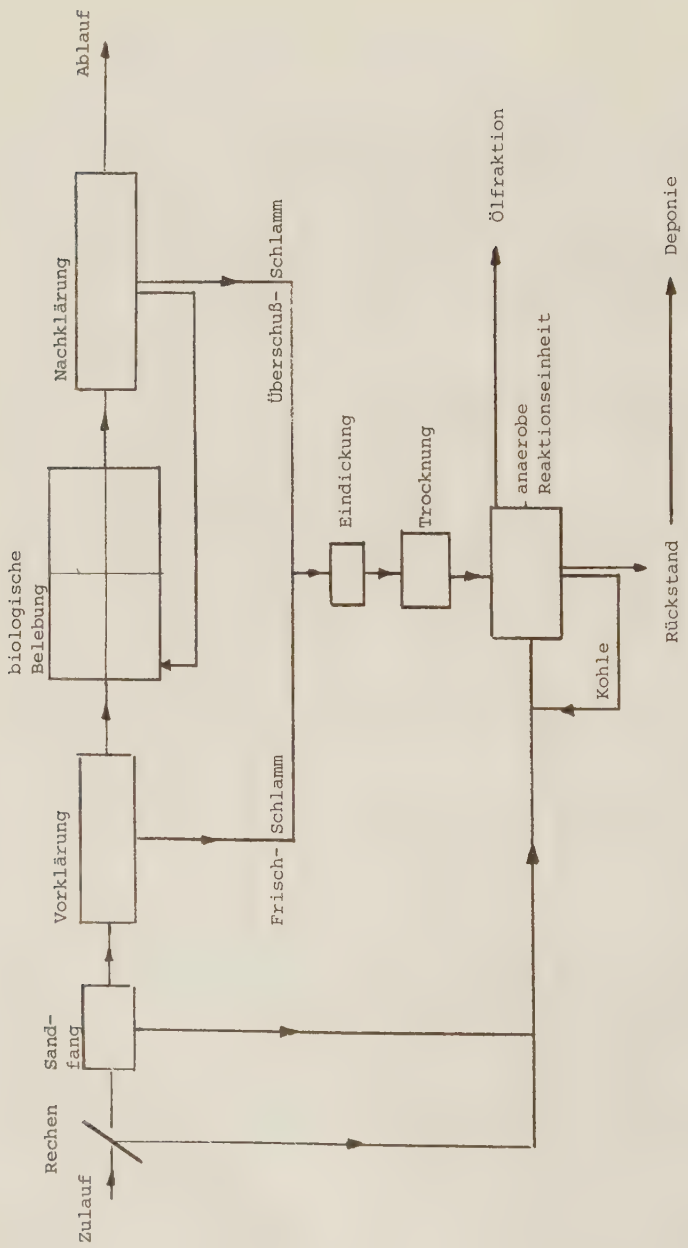


Abbildung 53: Klärwerk mit anaerober Eliminierungsanlage

9. EXPERIMENTELLER TEIL

9.1. Wasserabspaltung bei Cellulose

Es wurde bei allen Versuchen Cellulose, mikrokristallin für die Säulenchromatographie, verwandt. Bei den katalysierten Reaktionen wurde ortho-Phosphorsäure mind. 85 %, Dichte etwa 1,71 kg/l eingesetzt.

Der Versuchsaufbau ist aus Abbildung 54 ersichtlich.

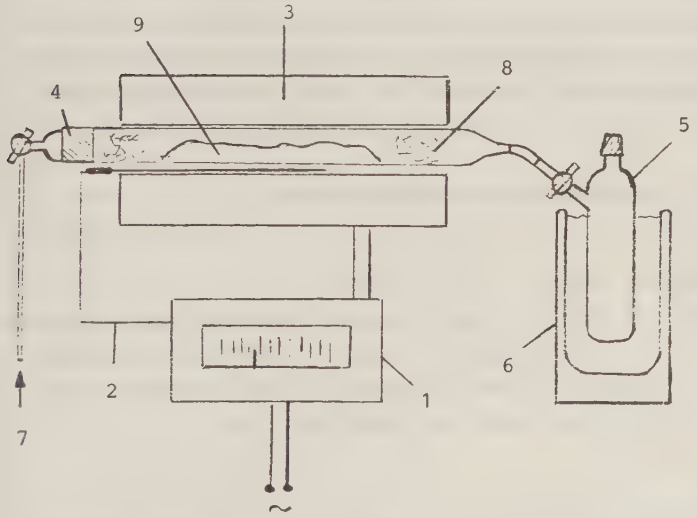


Abbildung 54: Versuchsaufbau bei der Wasserabspaltung von Cellulose

1 Temperaturanzeiger und -regler
2 Thermoelement Ni/Cr Ni
3 Röhrenofen
4 Reaktionsrohr
5 Schlenkrohr 100 ml
6 Dewargefäß
7 Schutzgas
8 Glaswolle
9 Cellulose bzw. Cellulose + Katalysator

Das Reaktionsrohr hatte folgende Abmessungen:
Länge 500 mm, Außendurchmesser 30 mm. An einem Ende befand sich eine NS 29 Hülse. Am anderen Ende war das Rohr zu einer Spitze mit Olive ausgezogen. Der Innendurchmesser der Spitze betrug 3 mm. Vor der Verengung befand sich Glaswolle, um eine mechanische Verstopfung des Reaktionsrohrs zu verhindern. Das Reaktionsrohr wurde mit einem kurzen PVC-Schlauch mit dem Schlenkrohr verbunden. Das Schlenkrohr war in einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewargefäß eingetaucht. Argon wurde schon 15 Minuten vor dem Reaktionsbeginn durch das Reaktionsrohr geleitet. Der Schutzgasstrom betrug 30 Blasen pro Minute. Die Reaktionsdauer betrug eine bzw. anderthalb Sunden. Danach wurde das Reaktionsrohr aus dem Röhrenofen entfernt. Das Reaktionsrohr wurde an der Luft auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei floß immer ein Argon-Strom.

9.1.1. Thermische Wasserabspaltungen

TC-1

Die Einwaage betrug 10 g Cellulose. Nach der Reaktion bei 210° C betrug der mittelbraune Rückstand im Reaktionsrohr 7,3 g. Im Schlenkrohr wurde 2,3 g orangene Flüssigkeit abgeschieden. Nach längerem Stehen entstanden zwei Phasen: eine organische und eine wässrige.

TC-2

Der Versuch wurde nochmals bei 180° C und einer Stunde Reaktionsdauer durchgeführt. Die flüssigen Reaktionsprodukte waren homogen. Sie betrugen 0,5 g. Die festen Reaktionsprodukte betrugen 9,3 g.

9.1.2. Katalytische Wasserabspaltungen

KC-1

Es wurden 10 g Cellulose mit 2 g bzw. 1,14 ml (0,025 mMol) ortho-Phosphorsäure im Mörser verrieben. Die Reaktionstemperatur betrug 210° C. Nach der Reaktion betrug der kohleartige, schwarze Rückstand nur 6,1 g. Hier betrug die dunkelbraune organische Phase der Reaktionsprodukte 0,6 g und die orangene wässrige Phase 3,0 g.

KC-2

Der Versuch wurde nochmals bei einer Reaktionstemperatur von 180° C durchgeführt. Die Ausbeuten der festen Reaktionsprodukte betrug 7,2 g, die der flüssigen 2,8 g. Bei den flüssigen Reaktionsprodukten handelte es sich um Wasser mit wenigen kleinen Öltröpfchen.

Die Ausbeuten und Elementaranalysen der Wasserabspaltungsreaktionen sind aus Tabelle 19 ersichtlich.

Reaktion	Ausbeute	C (%)	H (%)	
TC-1	7,3 g	55,07	4,15	Rückstand
210° C, Ar-Strom, 90 min.	1,8 g	24,41	7,14	wässrige Phase
	0,5 g	55,82	7,53	organische Phase
Cellulose	Elementar-analyse	42,26	6,17	
KC-1	6,1 g	60,31	3,53	Rückstand
210° C, Ar-Strom, 0,025 mMol H_3PO_4, 90 min	3,0 g	10,34	10,59	wässrige Phase
	0,6 g	49,00	7,86	organische Phase
TC-2	9,3 g	43,73	6.32	feste Reaktions-produkte
180° C, Ar-Strom, 60 min.	0,5 g	1,36	8,15	flüssige Reak-tionsprodukte
KC-2	7,2 g	49,93	7,21	feste Reaktions-produkte
180° C, Ar-Strom, 60 min. 0,025 mMol H_3PO_4	2,8 g	8,97	11,86	flüssige Reak-tionsproudkte

Tabelle 19: Ausbeuten und Elementaranalysen der anaeroben Rekationen mit Cellulose

9.2. Anaerobe Reaktionen mit Albumin

9.2.1. Anaerobe Reaktionen mit Albumin bei 210° C

10 g technisches Albumin aus Eiern wurde bei jeder Reaktion eingesetzt. Bei den katalysierten Reaktionen wurde der Katalysator in einer Reibschale mit dem Albumin verrieben. Das Gemisch wurde in das Reaktionsrohr eingefüllt. Als Katalysatoren wurden o-Phosphorsäure, Molekularsieb 3 Å, Aluminiumoxid-neutral, Aluminiumoxid sauer verwendet.

Der Reaktionsaufbau entsprach dem der Reaktionen mit Cellulose, bis auf den asymmetrischen Ausfluß des Reaktionsrohrs. Das Reaktionsrohr wurde um 10° geneigt, um das Abfließen der flüssigen Reaktionsprodukte zu gewährleisten. Die Reaktionsdauer betrug 180 Minuten und die Reaktion wurde bei 210° C durchgeführt. Die Ausbeuten und Elementaranalysen fester und flüssiger Reaktionsprodukte sind aus Tabelle 20 ersichtlich.

Katalysatoren bzw. Phasen		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Ausbeuten (g)
Elementaranalyse		45,38	7,10	13,15	1,83	
	Rückstand	60,92	6,18	13,40	1,27	4,2
	Aceton	59,73	8,48	12,30	0,95	0,7
	Methanol	48,16	6,63	11,10	6,51	2,75
	Kühlfalle	46,31	8,72	7,15	1,05	1,0
H_3PO_4 2 g	Rückstand	63,88	6,11	15,12	4,92	4,5
	Aceton	60,06	8,46	10,94	0,63	1,2
	Methanol	51,82	6,30	12,51	1,78	7,6
	Kühlfalle	6,96	10,92	4,57	4,56	3,0
Molsieb 3 Å 2 g	Rückstand	63,35	6,77	13,35	8,46	4,0
	Aceton	62,24	8,84	11,57	1,23	0,7
	Methanol	54,57	6,16	12,27	1,54	3,3
	Kühlfalle	48,27	6,71	9,13	1,32	3,25
Al_2O_3 neutral 2 g	Rückstand	60,00	5,82	12,41	16,20	5,3
	Aceton	62,28	8,34	11,02	1,1	1,0
	Methanol	52,05	6,30	11,23	1,35	2,1
	Kühlfalle	50,12	7,93	8,21	1,27	0,6
Al_2O_3 sauer 2 g	Rückstand	66,20	5,90	13,95	0,96	5,0
	Aceton	63,67	9,54	10,39	2,34	0,4
	Methanol	55,20	5,99	10,39	2,32	3,3
	Kühlfalle	48,29	8,58	6,97	1,37	1,0

Tabelle 20: Ausbeuten und Elementaranalysen der anaeroben Reaktionen mit Albumin bei 210° C
Die Rückstandwerte sind nur auf den organischen Anteil bezogen.

9.2.2. Anaerobe Reaktionen mit Albumin bei 320° C

Die Reaktionen wurden analog zu den Reaktionen bei 210° C durchgeführt.
Die Reaktionsdauer betrug 180 Minuten und die Reaktion wurde bei 320° C durchgeführt.
Die Ausbeuten und Elementaranalysen fester und flüssiger Reaktionsprodukte sind aus Tabelle 21 ersichtlich.

Katalysatoren bzw. Phasen		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Ausbeuten (g)
Elementaranalyse		45,38	7,10	13,15	1,83	
	Rückstand	66,06	4,10	12,23	0,71	3,4
	Aceton	64,54	9,66	10,61	3,53	0,9
	Methanol	55,97	7,28	9,53	1,92	3,0
	Kühlfalle	62,76	8,75	10,53	1,46	2,1
H_3PO_4 2 g	Rückstand	55,84	5,76	13,87	3,43	5,1
	Aceton	64,66	9,28	11,92	2,34	0,7
	Methanol	53,42	6,17	10,92	1,25	0,9
	Kühlfalle	15,94	10,43	5,99	1,22	3,5
Molsieb 3 Å 2 g	Rückstand	65,72	7,56	15,23	0,73	4,5
	Aceton	66,49	9,07	8,85	1,50	1,0
	Methanol	58,46	7,35	7,50	3,57	1,7
	Kühlfalle	51,50	7,48	9,79	1,43	3,4
Al_2O_3 neutral 2 g	Rückstand	57,95	4,11	10,91	0,54	5,0
	Aceton	64,74	8,20	10,65	0,66	0,9
	Methanol	49,67	5,84	7,45	gestört	1,2
	Kühlfalle	53,83	7,51	10,61	1,14	2,6
Al_2O_3 sauer 2 g	Rückstand	63,08	5,89	13,55	1,40	5,0
	Aceton	65,04	9,19	12,05	1,89	1,1
	Methanol	47,80	5,46	9,90	gestört	1,3
	Kühlfalle	62,86	9,03	11,80	1,02	1,8

Tabelle 21: Ausbeuten und Elementaranalysen der anaeroben Reaktionen mit Albumin bei 320° C
Die Rückstandswerte sind auf die organische Substanz bezogen.

9.2.3. Albuminreaktionen mit Mischkatalysatoren

10 g Albumin wurden mit 1 g Al_2O_3 neutral und jeweils 1,28 g Cu_2O, 1,63 g V_2O_5 und 2,27 g $VOSO_4 \cdot 5\ H_2O$ in einer Reibschale vermischt.

Das Gemisch wurde in das Reaktionsrohr gegeben und 180 Minuten bei 320° C gehalten. Danach wurden die festen und flüssigen Reaktionsprodukte mit Aceton und Methanol eluiert. Die Ausbeuten und Elementaranalysen der festen und flüssigen Reaktionsprodukte sind in Tabelle 22 angegeben.

Katalysatoren bzw. Phasen		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Ausbeuten (g)
Elementaranalyse		45,38	7,10	13,15	1,83	
Al_2O_3 1 g Cu_2O 1,28 g	Rückstand	77,49	7,25	17,39	6,56	4,7
	Aceton	68,61	9,65	5,12	1,21	0,7
	Rückstand	69,49	6,76	15,45	2,34	
	MeOH	49,51	5,56	10,93	0,56	0,8
	Rückstand	61,76	6,02	13,54	0,47	
Al_2O_3 1 g V_2O_5 1,63 g	Rückstand	46,44	3,28	9,59	4,68	3,7
	Aceton	67,57	8,73	6,13	0,95	1,1
	Rückstand	76,42	6,67	17,16	6,68	1,0
	MeOH	49,59	5,63	12,30	-	1,0
	Rückstand	70,17	6,10	15,68	5,85	
Al_2O_3 1 g $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ 2,27 g	Rückstand	56,44	4,70	12,06	5,56	3,4
	Aceton	65,26	8,64	9,34	1,63	1,5
	Rückstand	57,39	4,89	12,17	6,10	
	MeOH	35,81	4,15	7,02	2,38	0,4
	Rückstand	63,20	6,20	14,35	7,01	
ohne Katalysator	Rückstand	67,00	4,15	12,40	0,72	3,4
	Aceton	64,54	9,66	10,61	3,53	0,9
	MeOH	55,97	7,18	9,53	1,92	3,0

Tabelle 22: Ausbeuten und Elementaranalysen der an Albumin durchgeführten Eliminierungen mit Mischkatalysatoren.

9.3. Nicht katalysierte anaerobe Reaktionen mit getrocknetem Überschußschlamm

9.3.1. Versuchsaufbau

Der Reaktionsaufbau ist aus Abbildung 55 ersichtlich.
Er enthält folgende Geräteteile:

1 Röhrenofen
2 Reaktionsrohr
3 Glaswolle
4 getrockneter Überschußschlamm
5 Thermoelement Ni/Cr Ni
6 Temperaturregler
7 asymmetrischer Abfluß
8 PVC-Schlauch
9 Kühlfinger
10 Wasserkühlung
11 Schlenkrohr
12 Dewar
13 flüssiger Stickstoff
14 Haube NS 14,5

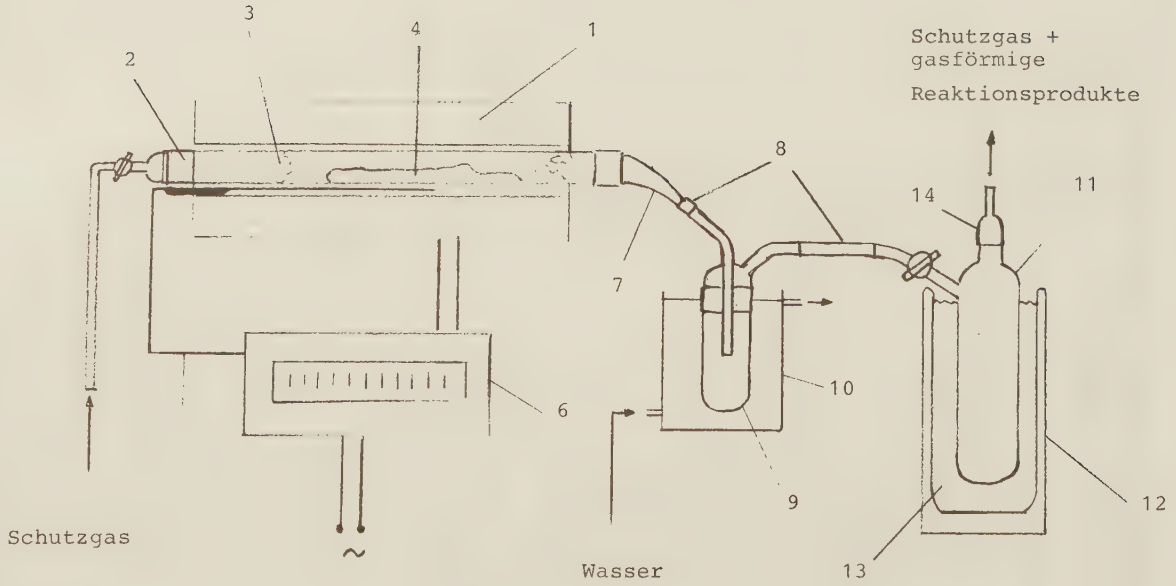


Abbildung 55: Aufbau der Apparatur zur anaeroben Reaktion mit Überschußschlamm

9.3.2. Versuchsdurchführung, Ausbeuten und Elementaranalysen

10 g getrockneter Überschußschlamm wurde in das um 30° geneigte Reaktionsrohr eingefüllt. Danach wurde das Reaktionsrohr auf die Betriebstemperatur gebracht. Zuvor strömte etwa 15 Minuten Argon durch das Reaktionsrohr. Nach Abschluß der Reaktion wurden die festen und flüssigen Reaktionsprodukte mit 250 ml Aceton eluiert. Das Aceton wurde am Rotationsverdampfer abgezogen . Die Eluate und Rückstände wurden gewogen und zur Elementaranalyse gegeben.
Die Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Elementaranalysen sind aus Tabelle 23 ersichtlich.

Reaktionsbedingungen	Ausbeuten (g)	Elementaranalyse C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Argon	4,1	70,50	3,30	11,28	-
3 Stunden, 320° C	3,9	66,10	8,21	6,24	0,32
Luft (stehend)	4,6	67,33	5,76	11,06	-
3 Stunden, 320° C	4,8	59,08	9,84	6,62	0,64
Luftstrom	5,8	59,74	2,05	16,84	1,69
3 Stunden, 320° C	3,2	62,50	10,35	6,71	1,97
Argon	5,5	69,67	6,73	9,65	2,94
1,5 Stunden, 320° C	3,2	60,32	9,36	6,05	1,59
Stahlrohr, Argon	5,7	67,62	6,70	11,32	1,35
3 Stunden, 320° C	3,5	59,73	9,03	6,58	1,38
Argon	4,7	70,55	4,98	9,81	1,84
3 Stunden, 380° C	4,2	64,18	10,56	7,24	0,78
Argon	-	65,13	6,25	9,85	2,69
3 Stunden, 270° C	2,7	66,29	11.26	6,04	0,83
Argon	7,8	56,8	8,23	9,26	1,08
3 Stunden, 180° C	1,6	68,21	11,98	4,85	1,18
Aceton Extrakt	1,4	70,50	11,96	2,96	-
Überschußschlamm	-	55,03	8,30	10,47	0,87

Tabelle 23: Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Elementaranalysen der Reaktionsprodukte der anaeroben Reaktionen mit Überschußschlamm. Die Angaben in der ersten Zeile beziehen sich auf den Organischen Anteil des Rückstandes. In der zweiten Zeile sind die Werte der Eluate aufgeführt.

9.4. Anaerobe Reaktionen mit getrocknetem Überschußschlamm mit einfachen Katalysatoren

9.4.1. Aufbau und Durchführung

Der Aufbau erfolgte wie bei den anaeroben Reaktionen ohne Katalysatorzugabe. Der getrocknete Überschußschlamm wurde vor der Reaktion mit dem Katalysator vermischt. Danach wurde analog zu den Reaktionen ohne Katalysatoren verfahren. Bei allen Reaktionen betrug die Reaktionstemperatur 320° C und die Reaktionsdauer 3 Stunden und die Einwaage a getrocknete Überschußschlamm 10 g.

9.4.2. Angewandte Katalysatoren, Ausbeuten und Elementaranalysen der Reaktionsprodukte

Tabelle 24 zeigt eine Übersicht der Katalysatoren, Ausbeuten und Elementaranalysen der mit Überschußschlamm durchgeführten Reaktionen.

Katalysator	Ausbeuten (g)	Elementaranalysen C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Al_2O3 neutral 2 g	5,0	7,14	6,46	12,06	1,41
	2,4	66,33	9,28	7,76	1,20
H_3OO_4 2 g	5,9	72,84	6,58	13,95	2,96
	1,0	71,28	10,50	7,15	2,17
V_2O_5 3,27 g	6,1	71,20	5,44	12,35	2,38
	1,0	67,56	10,00	4,47	0,98
Cu_2O 2,57 g	5,9	73,04	5,61	12,61	-
	1,3	61,57	9,53	6,53	1,69
CuO 1,43 g	5,4	69,11	5,63	11,64	-
	1,6	65,68	9,97	6,95	2,31
NiO 1,34 g	5,8	66,24	5,43	11,28	2,74
	1,7	60,59	10,53	6,36	0,55
Ölschiefer 2 g	5,0	68,87	6,49	10,84	1,56
	2,2	66,94	9,91	6,84	1,55
$VOSO_4 \cdot 5\ H_2O$ 4,55 g	4,0	61,51	5,36	11,57	-
	1,6	65,06	10,02	6,54	1,1
CuO 0,80 g	5,0	70,62	6,25	10,18	-
	3,2	62,69	10,41	5,54	2,01
CuO 0,40 g	4,9	71,96	5,41	9,98	-
	3,3	61,01	9,42	6,41	1,59
CuO 0,08 g	4,8	82,68	6,22	11,44	-
	3,8	62,66	10,47	6,92	1,77

Tabelle 24: Katalysatoren, Ausbeuten und Elementaranalysen der anaeroben Reaktionen mit einfachem Katalysator-Zusatz. Unter Ausbeute wird zuerst der Rückstand dann das Aceton Eluat angegeben.

9.5. Anaerobe Reaktionen mit getrockentem Überschußschlamm mit Mischkatalysatorensystemen auf der Basis von Aluminiumoxid neutral

9.5.1. Aufbau und Durchführung

Der Aufbau entsprach den anaeroben Reaktionen mit einfachen Katalysatoren.
Bei der Durchführung wurden die Katalysatoren mit Aluminiumoxid in Reibschale vermischt und anschließend mit 10 g getrocknetem Überschußschlamm verrieben. Die Reaktionstemperatur betrug bei allen Reaktionen 320° C und die Reaktionsdauer 3 Stunden.

9.5.2. Zusammensetzung der Katalysatoren, Ausbeuten und Elementaranalysen der Reaktionsprodukte

In Tabelle 25 sind die eingesetzten Mischkatalysatoren, Ausbeuten und Elementaranalysen der durchgeführten Reaktionen mit Überschußschlamm aufgeführt.

Mischkatalysator	Ausbeuten (g)	Elementaranalysen C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Al_2O_3 1 g Cu_2O 0,72 g	4,8	61,28	5,60	11,07	3,32
	0,9	63,67	8,85	8,21	1,64
Al_2O_3 1 g Cu_2O 0,57 g	5,0	63,50	5,33	10,89	3,34
	1,2	66,36	9,34	9,67	1,47
Al_2O_3 1 g $VOSO_4.5H_2O$ 2,28 g	4,0	54,02	4,06	8,42	7,5
	2,6	65,05	9,93	6,06	1,73
Al_2O_3 1 g V_2O_5 1,63 g	4,3	60,70	5,24	10,60	3,43
	3,3	61,55	9,87	9,60	1,40
Al_2O_3 1 g Cu_2O 2,58 g	5,3	61,45	5,74	9,99	1,61
	2,8	63,54	10,35	6,30	1,58
Al_2O_3 1 g Cu_2O 2,58 g	5,3	52,60	4,36	8,20	1,43
	2,0	66,94	9,91	6,84	1,55
Al_2O_3 1 g NiO 0,67 g	4,9	54,34	5,0	8,94	2,1
	3,1	60,06	4,37	5,70	2,29
Al_2O_3 1 g CuO 0,72 g	5,6	74,90	6,44	12,50	2,01
	2,7	70,59	9,91	2,25	1,08
Al_2O_3 1 g H_3PO_4 1 g	5,5	69,29	6,49	12,36	2,09
	1,2	68,83	10,37	7,75	1,68
Al_2O_3 1 g CuO 0,49 g	5,0	-	-	-	-
	3,1	60,85	9,53	2,54	1,47
Al_2O_3 1 g CuO 0,72 g	4,8	67,34	5,62	9,44	-
	3,2	57,90	9,41	3,06	2,53
Al_2O_3 1 g CuO 0,08 g	4,5	72,12	5,83	9,78	-
	3,7	65,68	8,84	3,02	1,98

Fortsetzung zu Tabelle 25

Mischkatalysator		Ausbeuten (g)	Elementaranalysen C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Al_2O_3	1 g	4,8	72,98	5,98	10,05	-
CuO	0,08 g	3,8	62,66	10,46	3 ,42	1,77
Al_2O_3	1 g	5,2	70,96	5,38	9,98	-
CuO	0,49 g	3,3	61,06	9,62	3 ,41	1,59
Al_2O_3	1 g	5,0	69,68	6,12	10,06	-
CuO	0,71 g	3,2	62,69	10,41	2,54	2,01

Tabelle 25: Mischkatalysatoren, Ausbeuten und Elementaranalysen der anaeroben Reaktionen mit Überschußschlamm. Die organischen Rückstände sind in der ersten Zeile, die der Ölfraktion in der zweiten Zeile aufgeführt.

9.6. Chemikalien

9.6.1. Lösungsmittel

Aceton wurde über P_4O_{10} getrocknet und anschließend destilliert.
Methanol wurde mit Magnesiumspänen versetzt, mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht und dann destilliert.
Methylenchlorid wurde mit K_2CO_3 getrocknet und destilliert.

9.6.2. Cellulose und Albumin

Cellulose mikrokristallin für Säulenchromatographie
Art. Nr. 2331 der Firma Merck.
Albumin aus Eiern (technisch) der Firma Fluka.

9.6.3. Katalysatoren

1) o-Phosphorsäure
   mindestens 85% zur Analyse Art. 573, Fa. Merck.
2) Molsieb 3 Å
   Art. 5704, Fa. Merck.
3) Aluminiumoxid 90, aktiv, neutral,
   Art. 1077, Fa. Merck.
4) Aluminiumoxid 90, aktiv, sauer,
   Art. 1078, Fa. Merck.
5) Vanadin(IV)oxidsulfat,
   Art. 8503, Fa. Merck.
6) Kupfer(II)oxid,
   Art. 2766, Fa. Merck.
7) Vanadin(V)oxid,
   Art. 824, Fa. Merck.
8) Nickel(II)oxid,
   Art. 6723, Fa. Merck.
9) Kupfer(I)oxid,
   Fa. Riedel de Haën.

9.7. Geräte

9.7.1. Reaktion

Sartorius Waage Kilomat, Typ 2116

Büchi SMP 20 Schmelzpunktsapparat

Memmert Trockenofen, Typ Tv 27u

9.7.2. Elementaranalyse

Carlo Erba Elemental Analyzer, Modell 1104

Spectra Physics Autolab Minigrator

Satorius Waage, Typ 4410

9.7.3. Verbrennungswärmen

Caloriemeter der Julius Peters KG

9.7.4. Gaschromatographie

Carlo Erba Fractovap 2150

Leeds & Northrop Schreiber

Speedomax XL 681

Spectra Physics Integrator System I

9.7.5. Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Varian MAT 112 (MS)

Carlo Erba 2900 (GC)

Varian MAT Spectrosystem SS 200

9.7.6. Kernresonanzspektroskopie

Bruker WH 90 NMR-Spektrometer

Bruker WP 80 NMR-Spektropeter

Bruker HFX 90 NMR-Spektrometer

Meinen besonderen Dank für ihre Unterstützung möchte ich folgenden Mitarbeitern des Instituts an dieser Stelle aussprechen.

Dr. K. Albert (NMR)
G. Nicholson (GC, GC + MS)
H.-J. Wurmstich (Elementaranalysen)

9.8. Verbrennungswärmen

In Tabelle 26 sind die Verbrennungswärmen der Rohöle einiger katalytischer Eliminierungen von Überschußschlamm mit Al_2O_3/CuO aufgeführt.

Verbrennungswärmen kJ/kg
39700
37233
38982
35982
36975
37558
37552
36992
36833
37212
Durchschnitt: 37567

Tabelle 26: Verbrennungswärmen verschiedener Rohöle aus katalytischen Eliminierungen mit Al_2O_3/CuO

10. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, den formalen Vorgang der Bildung von Erdöl aus Biomasse nachzuahmen. Die Bildung fossiler Brennstoffe kann formal als Eliminierung von Heterofunktionen aus Biomasse aufgefaßt werden.
Zuerst wurden Vorversuche mit Cellulose durchgeführt, um eine Apparatur für die anaerobe Eliminierung zu entwickeln. Die Reaktion erfolgte unter Argon als Schutzgas, bei 180 - 210° C und bei Normaldruck. Phosphorsäure wurde als Katalysator zugesetzt.

Klärschlamm besteht zu 50 % aus Protein. Albumin aus Eiern wurde deshalb als Modellsubstanz für weitere Versuche gewählt. Verschiedene Katalysatoren wurden auf ihre Eignung für die anaerobe Eliminierung von Heterofunktionen untersucht.
Die Reaktionstemperaturen betrugen 210 - 320° C. Die dabei erreichten Ölausbeuten betrugen maximal 24 % des eingesetzten Albumins. Aluminiumoxid neutral erwies sich als guter Katalysator für die Abspaltung der Heterofunktionen. Es wurden auch Eliminierungen mit Mischkatalysatoren durchgeführt, die auf eine mögliche Steigerung der Ölausbeute bis zu 30 % hinwiesen.

Nun wurden Versuche mit getrocknetem Überschußschlamm durchgeführt. Dieser bestand zu 80 % aus organischer Substanz. Zuerst wurde die nicht katalysierte Reaktion untersucht. Die Reaktion lief unter Argon als Schutzgas und bei Normaldruck ab. Die Reaktionstemperaturen schwankten zwischen 180 und 400° C. Die Reaktionsdauer betrug eine bis fünf Stunden. Es zeigte sich, daß eine Reaktionstemperatur von 320° C und eine maximale Reaktionsdauer von drei Stunden die höchsten Ausbeuten ergaben.
Es entstanden, feste, flüssige und gasförmige Reaktionsprodukte. Diese wurden der Elementaranalyse unterworfen.

Die festen Reaktionsprodukte, die sogenannte "Kohle", bestanden zu etwa 50 % aus anorganischen Substanzen. Die Verbrennungswärmen dieser Kohle lagen zwischen 16 000 und 29 000 kJ/kg.

Berücksichtigt man den anorganischen Anteil, so kommt man auf Verbrennungswärmen, die der der Steinkohle entsprechen. Die "Kohle" zeichnet sich durch ihren niedrigen Schwefelgehalt von 0,3 % aus. Die festen Reaktionsprodukte betrugen etwa 30 - 40 % des organischen Anteils des Überschußschlammes.
Die flüssigen Reaktionsprodukte machen etwa 30 - 50 % des organischen Anteils aus. Dieses "Rohöl" ist eine dunkelbraune viskose Flüssigkeit mit einer Verbrennungswärme von ca. 34 000 kJ/kg.
Der Kohlenstoffgehalt beträgt etwa 70 %. Der Schwefelgehalt von 0,3 % ist sehr niedrig. Lediglich der hohe Stickstoffgehalt von 5 - 7 % stört.

Die gasförmigen Produkte betrugen etwa 8 - 12 % des organischen Anteils des getrockneten Überschußschlamms. Das Gas besteht überwiegend aus Kohlendioxid.
Außerdem enthält es noch Kohlenmonoxid, Methan, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, kurzkettige Kohlenwasserstoffe, Olefine, niedere Amine und Mercaptane.
Um die anaerobe Eliminierung weiter zu optimieren, wurden Versuche mit verschiedenen Katalysatoren durchgeführt. Einfache Metalloxid-Katalysatoren katalysierten die Eliminierung nicht. Erst der Übergang zu Mischkatalysatoren brachte den gewünschten Erfolg. Der Stickstoffgehalt in Öl konnte auf 2,25 % gesenkt werden. Dies entspricht einer Stickstoffeliminierung von etwa 80 %.
Die Verbrennungswärmen der mit CuO/Al_2O_3 katalysierten flüssigen Reaktionsprodukte lagen im Schnitt 4 000 - 5 000 kJ/kg über den nicht katalysierten. Sie erreichten mit 39 700 kJ/kg einen dem Erdöl durchaus vergleichbaren

Wert. Aufgrund dieser Ergebnisse scheint die anaerobe Eliminierung eine mögliche Klärschlammkonvertierungsmethode für die Zukunft zu sein.

11. LITERATURVERZEICHNIS

1) H.G. Franck, A. Knop
Kohleveredlung, Chemie und Technologie,
Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1979

2) K.J. Thome-Koziniensky
Recycling, E. Freitag Verlag, Berlin 1979

3) D. Strauch
Vortrag bei der Tagung Umweltforschung,
Universität Hohenheim, Januar 1980

4) B. Braun, Dissertation Universität Bonn 1974

5) C. Hemm, Dissertation Universität Bonn 1975

6) P. Strauch, H. Wassen,
GWF-Wasser/Abwasser 117, 129, 1976

7) E. Hess, G. Breer
Gas-Wasser-Abwasser 56, 385, 1976

8) Merkblatt Nr. 7 aus Bundesgesetzblatt 15, 234, 1972

9) K. Jahns, Dissertation Universität Tübingen 1980

10) L. Reh,
Chemie-Ing, Techn 4, 165, 1967

11) A. Streibs,
Brennstoff-Geologie, Heft 10, 121/48, 1935

12) K. Krejci-Graf,
Erdöl und Kohle 9, Nr. 6, 393, 1955

13) H.G. Schlegel,
Allgemeine Mikrobiologie, 4. Auflage S. 17,
Thieme Verlag, Stuttgart 1974

14) K.J. Rumpf,
Mineralöle und verwandte Produkte, 2. Bd. S. 306-348,
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York

15) Z.G. Szabo, J. Catal. 6, 458, 1966

16) H. Pintes, C.N. Pillai,
J.Amer.Chem.Soc. 82, 2401, 1960

17) G.A. Lute et al.
Am.Soc. 70, 4135, 1948

18) R.T. Arnold, E. Koller, D. Jeger,
Helv. 34, 355, 1951
19) A.H. Mehler, H. Tabor, D. Hayaishi,
Biochem.Prep. 4, 50, 1955
20) R.F. Sullivan, B.E. Stangleland,
Refining synthetic Crudes $ Ed.M.c. Garbaty,
B.M. Harney, S. 31, Am.Chem.Soc.
Washington DC 1977
21) H. Schulz, M. Munir,
Erdöl, Kohle 25, 14-21, 1972
22) B.C. Gates, I.R. Katzer, G.C.A. Shuit,
Chemistry of Catalytic Processes,
Mc Grawhill, New York 1979
23) P.C.H. Mitchell, Catal.Vol. 1, 223, 1977
24) L.A. Minro, W.R. Horn,
Canad.J.Res. 17, 707, 1935
25) A. Eucken, E. Wicke,
Naturwissenschaften 32, 161, 1944
26) Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik,
Bd. III, 2. Auflage, S. 7
Verlag Wilhelm Ernst und Sohn, Berlin 1978
27) Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik,
Bd. III, 2. Auflage, S. 20 und 403
Verlag Wilhelm Ernst und Sohn, Berlin 1978
28) G. Eisele, Reg.Präsidium Tübingen 1980
29) Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik,
Bd. III, 2. Auflage, S. 21
Verlag Wilhelm Ernst und Sohn, Berlin 1978
30) J. Reuter, Chem.Ing.Techn. 5, 389, 1976
31) J. Mc Crow, Chem.Rdsch. 25, 984, 1972
32) J. Reuter, Wasser, Luft und Betrieb 13, 246-249,
1969
33) J. de Mayo, Endeavour 31, 135-138, 1972
34) J. Smith, G. Kelly, Progr.Phys.Org.Chem. 8, 75-234,
1971

35) Ullmann, Band 10, 4. Auflage, S. 626
Verlag Chemie, Weinheim, New York 1976
36) Koppers Handbuch der Brennstofftechnik,
3. Auflage, Koppers GmbH, Essen 1953
37) Ullmann, Band 14, 4. Auflage, S. 322
Verlag Chemie, Weinheim, New York 1977
38) W. Niemitz,
GWF 106, 736-739, 1965
39) Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik Bd. III,
2. Auflage, S. 87
Verlag Wilhelm Ernst und Sohn, Berlin 1978
40) H. Eberhardt, H. Weinand,
Kommunalwirtschaft 4, 1963
41) M. Novotny, M.L. Lee, K.D. Bartle,
J.Chromatogr. Sci. 12, 606, 1974
42) H. Suter "Phthalsäureanhydrid und seine Verwendung"
S. 10, Dr. Dietrich Steinkopf Verlag,
Darmstadt 1972
43) Nachr.Chem.Techn. 20, 437-438, 1972
44) A. Merian, Chem.Rdsch. 26, Nr. 43, 25-30, 1973
45) W.K. Seifert et al.
Angew.Chem. 83, 805, 1971
46) K. Derge,
Chemiker Ztg. 91, 729-738, 1967
47) A. Derby, J. Freedman,
Internat.Lab. Nr. 3, S. 11-19, 1974
48) J. Schaefer, E. Stetskal,
Macromolecules 10, 384, 1977
49) D. Müller,
Bruker Report 1,12, 1978
50) E. Breitmaier, W. Voelter,
^{13}C-Spektroskopie, 2. Auflage,
Verlag Chemie, Weinheim 1978
51) Bruker ^{13}C-Datenbank,
Vol. I, 115, 1976

LEBENSLAUF

25. Juni 1945	Karl-Heinz Maier in Rottweil/a.N. geboren Eltern: Dr. Karl W. Maier Elisabeth G. Maier geb. Rümens
Sept.1951 - Juni 1953	1. und 2. Klasse White Street Elementary School Springfield, Mass. USA
Sept.1953 - Juni 1954	3. Klasse Torrance Elementary School Torrance, Calif. USA
Sept.1954 - Juli 1955	4. Klasse Volksschule Erkelenz
Sept.1955 - Juni 1956	5. Klasse Torrance Elementary School Torrance, Calif. USA
Sept.1956 - Juni 1957	6. Klasse Norton Elementary School Cheshire, Conn. USA
Sept.1957 - April 1958	7. Klasse Cheshire High School Cheshire, Conn. USA
Mai 1958 - Dez.1959	8. und 9. Klasse Jugenddorf Christophorus Schule, Altensteig
Jan.1960 - Okt.1966	9. Klasse bis Abitur Albert Schweitzer Gymnasium Leonberg
Okt.1966 - Febr.1968	Physikstudium 1.-3. Semester Ruprecht-Karl-Universität, Heidelberg
1967-1970	In den Semesterferien Praktikant bei der Fa. Math & Metrik Inc. Cheshire, Conn., USA
April 1968 - Febr.1969	Praktikant in der Schönbuch- apotheke Holzgerlingen
April 1969 - Juli 1969	4. Fachsemester Physik Eberhard-Karls-Universität Tübingen
Okt. 1969	Aufnahme des Chemistudiums in Tübingen

Okt. 1972	Vordiplom in Chemie
März 1977	Mündliche Diplomprüfung in Chemie
April 1977 - Febr.1978	Diplomarbeit bei Prof. Dr. E. Bayer "Polymergebundener Ruthenium (II)-dichloro-Tris(Triphenylphosphin) als homogener Katalysator für Hydrierungen".
Febr./März 1978	GDCh-Kurs Gaschromatographie
Seit April 1978	Wissenschaftliche Hilfskraft der Universität Tübingen
April 1978 - Aug.1980	Experimenteller Teil der Doktorarbeit "Klärschlammkonvertierung durch anaerobe Eliminierung der Heterofunktionen"
	Diese Arbeit führte mitunter zur Erringung des BP-Forschungspreises 1980

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, M. Baumann, W. Braun, E. Breitmaier,
G. Häfelinger, H. Hagenmaier, R. Hamm, M. Hanack,
V. Hoffmann, U. Hofmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack,
W. König, W. Kraus, H. Krüger, D. Krug, U. Kunze,
E. Lindner, I.P. Lorenz, H. Mauser, H. Meier, E. Müller,
H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang,
H. Rau, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Rundel, H. Schott,
W. Schweizer, F.F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle,
H. Straub, E. Stumpp, H. Suhr, W. Voelter, G. Wittig,
W. Zeil.

Druck: Polyfoto - Dr. Vogt KG
Forststrasse 58, Tel.: 0711 / 61 06 41
7000 Stuttgart 1

Druck: Polyfoto - Dr. Vogt KG
Forststrasse 58, Tel.: 0711 / 61 06 41
7000 Stuttgart 1